TRAFTE JE COOPERATION EN MATIL. E DE BREVETS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL
Destinataire:
Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
en sa qualité d'office élu
Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/mv-AM1345
Date de priorité (jour/mois/année) 03 juin 1998 (03.06.98)
Il présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire 999 (03.12.99) éposée auprès du Bureau international le:
e de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé

Jean-Marie McAdams

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL		
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)	COLOMBIER, Christian Atofina DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	NOTIFICATION IMPORTANTE		
CC/mv-AM1345			
Demande internationale no PCT/FR99/01272	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 mai 1999 (31.05.99)		
Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui co le déposant l'inventeur Nom et adresse			
COLOMBIER, Christian Elf Stochem S.A. DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10	no de téléphone 01.49.00.73.61 no de télécopieur		
F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE	33.1.49.00.80.87		
HAROL	no de téléimprimeur		
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changeme	ent indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
la personne le nom X l'adress	e la nationalité le domicile		
Nom et adresse COLOMBIER, Christian	Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat)		
Atofina DCRD/DPI Cours Michelet	no de téléphone 01.49.00.73.61		
La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE	no de télécopieur 33.1.49.00.80.87		
-	no de téléimprimeur		
3. Observations complémentaires, le cas échéant:			
4. Une copie de cette notification a été envoyée:			
X à l'office récepteur	aux offices désignés concernés		
à l'administration chargée de la recherche international	e X aux offices élus concernés		
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire inte	ernational autre destinataire:		
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Sean Taylor		
no do +61600 piour (41, 22) 740 14 35	no de téléphone (41-22) 338 83 38		

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL		
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)	COLOMBIER, Christian Atofina DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire			
CC/mv-AM1345	NOTIFICATION IMPORTANTE		
Demande internationale no PCT/FR99/01272	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 mai 1999 (31.05.99)		
Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui c X le déposant l'inventeur	oncerne: le mandataire le représentant commun		
Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat) FR FR		
ELF ATOCHEM S.A. 4/8, cours Michelet	no de téléphone		
F-92800 Puteaux FRANCE			
	no de télécopieur		
	no de téléimprimeur		
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changem	ent indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
la personne X le nom l'adress	se la nationalité le domicile		
Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat) FR FR		
ATOFINA 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux	no de téléphone		
FRANCE			
	no de télécopieur		
	no de téléimprimeur		
3. Observations complémentaires, le cas échéant:			
4. Une copie de cette notification a été envoyée:			
X à l'office récepteur	aux offices désignés concernés		
à l'administration chargée de la recherche international			
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire inte	rnational autre destinataire:		
Bureau international de l'OMPI	Fonctionnaire autorisé:		
34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Sean Taylor		
no de téléconieur (41.22) 740 14 35	no de téléphone (41,22) 339 93 29		

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6:
C12N 15/86, C07K 14/025

A1

(11) Numéro de publication internationale: WO 97/46693

(43) Date de publication internationale: 11 décembre 1997 (11.12.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00962

(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

3 juin 1997 (03.06.97)

(30) Données relatives à la priorité:

(22) Date de dépôt international:

96/07174

4 juin 1996 (04.06.96)

Publiée

FR

PT, SE).

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PASTEUR MERIEUX SERUMS ET VACCINS [FR/FR]; 58, avenue Leclerc, F-69007 Lyon (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): BLOCH, Marie-Aline [FR/FR]; 134, rue Edmond Locard, F-69005 Lyon (FR).

(74) Mandataire: AYROLES, Marie-Pauline; Pasteur Mérieux Sérums et Vaccins, Direction de la Propriété Intellectuelle, 58, avenue Leclerc, F-69007 Lyon (FR).

Avec rapport de recherche internationale.

Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont

(54) Title: VIRUS-LIKE PARTICLES USEFUL AS A VECTOR FOR DELIVERING NUCLEIC ACID

(54) Titre: PSEUDO-PARTICULES VIRALES UTILES EN TANT QUE VECTEUR DE DELIVRANCE D'ACIDE NUCLEIQUE

(57) Abstract

The invention discloses a non-infectious virus-like particle (VLP) comprising (i) a capsid defining an internal space and constituted at least by all or part of the L1 protein and optionally all or part of the E2 protein of a papillomavirus, and, (ii) a nucleic acid molecule contained in the said internal space; the nucleic acid molecule comprising a region coding for a protein of interest, in particular an antigen or a cytokin. Such VLP's can be administered in vivo and are particularly useful for vaccinal purposes in therapy or for prevention against all kinds of cancerous conditions or infections.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet une pseudo-particule virale (VLP) non-infectieuse qui comprend (i) une capside délimitant un espace interne et constituée au moins par tout ou partie de la protéine L1 et éventuellement tout ou partie de la protéine E2 d'un papillomavirus, et (ii) une molécule d'acide nucléique contenue dans ledit espace interne; la molécule d'acide nucléique comportant une région codant pour une protéine d'intérêt, notamment un antigène ou une cytokine. De telles VLPs peuvent être administrées in vivo et sont notamment utiles à des fins vaccinales en thérapie ou en prévention à l'encontre de toutes espèces d'infections ou d'états cancéreux.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR CA CF CG CH CI CM CN CO CD DE	Albanie Arménie Autriche Australie Azerbaldjan Bosnie-Herzégovine Barbade Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin Brésil Bélarus Canada République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Chine Cuba République tchèque Allemagne	ES FI FR GA GB GE GH GN GR HU IE IL IS IT JP KE KG KP LC LI	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Géorgie Ghana Guinée Grèce Hongrie Irlande Israël Islande Italie Japon Kenya Kirghizistan République populaire démocratique de Corée République de Corée Kazakstan Sainte-Lucie Liechtenstein	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD	Lesotho Lituanie Luxembourg Lettonie Monaco Republique de Moldova Madagascar Ex-République yougoslave de Macédoine Mali Mongolie Mauritanie Malawi Mexique Niger Pays-Bas Norvège Nouvelle-Zélande Pologne Portugal Roumanie Fédération de Russie Soudan	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slovénie Slovaquie Sénégal Swaziland Tchad Togo Tadjikistan Turkménistan Turquie Trinité-et-Tobago Ukraine Ouganda Etats-Unis d'Amérique Ouzbékistan Viet Nam Yougoslavie Zimbabwe
	• •				•		
DE	Allemagne						
DK	Danemark	LK	Sri Lanka				
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

10

15

20

25

30

35

Pseudoparticules virales utiles en tant que vecteur de délivrance d'acide nucléique

L'invention a pour objet de nouveaux vecteurs de délivrance de matériel génétique pour usage *i.a.* en thérapie génique, en immunothérapie ou à titre de vaccin thérapeutique ou prophylactique.

Chez un vertébré, le transfert de matériel génétique, quel que soit son utilité finale, peut être réalisé selon divers modes opératoires qui, pour les plus connus, sont (i) le transfert par vecteurs viraux, (ii) le transfert via une encapsulation dans des liposomes ou équivalents, (iii) le transfert médié par des agents facilitants tels que les lipides cationiques, les billes d'or ou le phosphate de calcium et (iv) le transfert par simple injection d'ADN nu, c'est-à-dire dépourvu de tout autre élément pouvant entrer en interaction ou en coopération avec l'ADN afin d'en promouvoir le transfert.

Chaque méthode est d'application générale ; cependant, une méthode plutôt qu'une autre peut apparaître plus appropriée en fonction de divers facteurs, tels que le type de matériel à transférer, le lieu où l'expression de ce matériel est recherchée, la permanence ou le caractère transitoire de l'expression.

Par exemple, si il s'agit de corriger une déficience génétique chez un individu, on peut songer à préférer un mode de transfert intégratif mettant en jeu des vecteurs viraux dérivés des rétrovirus.

Dans d'autres cas, par exemple dans le traitement des cancers, on favorisera une expression transitoire et ciblée au lieu de la tumeur. A cette fin, des vecteurs viraux tels que les vecteurs vaccine sont particulièrement appropriés.

Pour ce qui est des traitements vaccinaux, les vecteurs vaccine, les liposomes ou même l'ADN nu peuvent convenir. Ces derniers seront préférés aux vecteurs rétroviraux, en particulier pour la vaccination préventive.

On a maintenant découvert que les capsides des papillomavirus peuvent être reconstituées in vitro, en présence d'ADN ou d'ARN hétérologue, et que ce matériel génétique s'y trouvait efficacement encapsulé. Ainsi les capsides, communément appelées VLPs pour virus-like particles, peuvent servir à titre de véhicule de transfert de matériel génétique, avec des applications diverses.

20

25

Les papillomavirus sont de petits virus à ADN, non-enveloppés de structure icosaèdrique. Leur génome code pour jusqu'à huit protéines précoces et deux protéines tardives. Les cadres de lecture ouverts sont répertoriés de E1 à E7 sans oublier L1 et L2. Les gènes précoces (E pour early) sont associés aux fonctions de réplication virale et de transformation cellulaire. Les capsides des papillomavirus sont constituées des deux protéines L_1 et L_2 (L pour late proteins ou protéines tardives); L_1 étant le constituant majeur. Une information détaillée peut être trouvée dans Virology, Second Ed. by B.N. Fields, Raven Press (1990).

Des VLPs imitant en tout point les capsides des virions natifs peuvent être obtenus par expression recombinante soit de L₁ seulement, soit de L₁ + L₂, dans le système vaccine (Hagensee et al, J. Virol. (1993) 67 : 315) ou dans le système baculovirus (Kirnbauer et al, PNAS (1992) 89 : 12180 ; Kirnbauer et al, J. Virol. (1993) 67 : 6929 ; Rose et al, J. Virol. (1993) 67 : 1936 ; Le Cann et al, FEMS Microbiol. Lett. (1994) 117 : 269).

Dans la mesure où ces VLPs adoptent une conformation native et réagissent avec des anticorps neutralisants connus pour reconnaître des épitopes conformationels présents chez les virions natifs, il a déjà été suggéré d'utiliser ces VLPs en tant que vaccin à l'encontre des infections à papillomavirus (WO 94/5792).

De nombreuses espèces animales, y compris les humains sont sujettes à des infections à papillomavirus. Ces agents infectieux sont spécifiques du groupe qu'ils infectent. Ainsi on distingue entre autres, les papillomavirus bovins et les papillomavirus humains (HPV). Chez les humains, différents types d'HPV sont à l'origine de maladies diverses. Les types 1, 2, 3, 4, 7, 10, et 26 - 29 sont la cause de verrues bénignes. Les types 5, 8, 9, 12, 14, 15, 17, 19 -25, 36, et 46 - 50 peuvent induire des lésions chez les individus déficients du point de vue immunologique. Les types 6, 11, 34, 39, 41 - 44 et 51 - 55 sont responsables des dysplasies ou des condylomes non malins des muqueuses génitale et respiratoire; dans de rares cas, certains de ces types peuvent se retrouver dans des carcinomes invasifs. Enfin les types 16 et 18 et dans une moindre mesure 31, 33, 35 et 45, provoquent des dysplasies épitheliales de la muqueuse génitale et sont très largement associés à la majorité des carcinomes invasifs.

35

30

La présente invention propose quant à elle, des pseudo-particules virales (VLPs) de papillomavirus non-infectieuses qui comprennent une capside délimitant un espace interne et une molécule d'acide nucléique contenu dans cet espace interne ; la molécule

10

15

20

25

30

35

d'acide nucléique étant différente du génome d'un papillomavirus au moins en ce qu'elle est dépourvue de tout ou partie des régions dudit génome codant pour les protéines tardives de type sauvage.

Aux fins de la présente invention, la capside est principalement formée par tout ou partie d'une protéine L1 ou par tout ou partie d'une protéine L1 et tout ou partie d'une protéine L2. Par souci de simplicité, on se bornera dans la suite du texte à ne parler que de protéine L1 ou L2 pour désigner les protéines entières ainsi que leurs fragments. On peut aussi prévoir qu'il y aura plusieurs protéines L1 ou L2, provenant de types différents.

Parmi les types de HPV dont peuvent être issues les protéines L1 et L2, on cite notamment les types 1, 6, 10, 11, 16, 18, 31, 33, 35 ou 45

Lorsque les protéines proviennent d'un HPV-16, -18, -33 ou 35 ou de tout autre HPV pouvant induire un carcinome invasif, il est préférable que la séquence de la protéine L1 en usage aux fins de l'invention soit identique à celle de la protéine L1 qui est présente chez le papillomavirus lorsque ce dernier est initialement isolé à partir d'une lésion bénigne (e.g. condyloma acuminatum ou dysplasie cervicale). En effet, il semble bien qu'au stade d'une lésion bénigne, le papillomavirus puisse toujours se répliquer librement à l'état de virion complet ; tandis qu'au stade malin, le virus aurait cette fonction altérée en raison notamment d'une mutation qui serait intervenue au niveau de l'ORF codant pour L1. Cette mutation empêcherait entre autre la formation des capsides. La séquence d'une protéine L1 de type 16 provenant d'un HPV isolé à partir d'un condylome est divulguée dans l'identificateur de séquence n° 2 de la demande WO 94/5792. On note que cette séquence se distingue de celle d'une protéine L1 d'un HPV-16 isolé d'un carcinome malin, en ce que l'acide aminé en position 202 est un acide aminé autre que l'histidine i.e. un résidu acide aspartique ou acide glutamique.

En ce qui concerne la protéine L2, celle-ci peut être éventuellement délétée de son site de liaison à l'ADN, afin de favoriser l'élimination de toute trace d'ADN lors de la purification des éléments nécessaires à la mise en oeuvre des VLPs selon l'invention. En pratique, il s'agit de supprimer ou de modifier un ou plusieurs des 12 premiers acides aminés de l'extrémité N-terminale. De telles protéines L2 sont notamment décrites dans WO 95/20659 et Zhou et al, J. Virol. (1994) 68: 619.

De manière alternative, la capside peut être constituée par une ou des protéines hybrides (protéines de fusion) correspondant à des chimères L1 - E6, L1 - E7, L2 - E6,

L2 - E7 ou à toute autre forme de chimère dans laquelle on retrouverait au moins une partie d'une protéine L1 ou L2 associé à un peptide ou polypeptide hétérologue à L1 ou L2, par exemple un peptide gag du HIV (human immunodeficiency virus). Afin de former de tels hybrides, plusieurs types d'association sont en théorie possibles.

5

10

15

20

25

30

35

Par exemple, on peut prévoir d'associer par liaison peptidique l'extrémité N-terminale ou C-terminale de la protéine entière L1 et L2 avec l'extrémité inverse de la protéine E6 ou E7. On peut prévoir d'agir de même avec des protéines tronquées. Toujours par liaison peptidique, on peut aussi prévoir d'insérer au coeur de la séquence de la protéine L1 ou L2, tout ou partie de E6 ou E7; de préférence on insèrera des fragments de E6 ou E7 correspondant à des épitopes remarquables. L'insertion dans la séquence de la protéine L1 ou L2 pourra s'effectuer en conservant l'intégralité de la séquence L1 ou L2 ou bien en en délétant une certaine partie. Bien évidemment, la construction de cassette d'expression appropriées (par fusion génétique) codant pour ces protéines hybrides présidera à l'obtention de ces protéines.

Ainsi que précédemment évoqué, le ou les éléments constituant la capside peuvent être produits dans des systèmes recombinants, bactéries, levure, cellule de mammifères ou d'insectes. Par exemple, WO 95/31476 traite de l'expression et de la purification d'une protéine L1 dans et à partir d'E. coli. L'expression et la purification dans et à partir de la levure, des protéines L1 de HPV-6a, -11, -16 and -18 est décrite dans WO 95/31532, ainsi que la co-expression et la co-purification de ces mêmes proteines avec les protéines L2 correspondantes. L'expression de la protéine L1 ou des protéines L1 et L2 de type 16, dans des cellules de mammifères, à l'aide d'un vecteur vaccine, est décrite dans WO 93/2184 et Zhou et al, Virology (1991) 185 : 251. L'expression de la protéine L1 de type 1, dans des cellules de mammifères COS, à l'aide du plasmide pSVL est décrite dans WO 94/152 et Ghim et al, Virology (1992) 190 : 548. L'expression de la proteine L1 de type 1, grâce au système vaccine, est aussi divulguée par Hagensee et al, J. Virol. (1993) 67: 315. L'expression de la protéine L1 de type 16 et sa co-expression avec la protéine L2 correspondante, dans des cellules d'insectes, à l'aide d'un baculovirus, est décrite dans WO 94/5792 et Kirnbauer et al, J. Virol. (1993) 67: 6929. Sur le même sujet on cite aussi Xi et al, J. Gen. Virol. (1991) 72: 2981. L'expression de la protéine L1 de type 11, 16 et 18, dans le même système, est reportée par WO 94/20137 et Rose et al, J. Virol. (1993) 67: 1936. Ainsi la mise au point d'un système recombinant destiné à l'expression d'une protéine L1 ou des protéines L1 et L2 est clairement à la portée de l'homme de l'art.

Lorsque ces protéines sont produites dans un système procaryote, elles restent généralement à l'état dissocié après purification. Il n'y a pas formation de VLPs sauf si on soumet ces protéines à un traitement spécifique de renaturation et même dans ce cas là, le rendement reste très faible.

5

10

15

Lorsque ces protéines sont exprimées dans un système eucaryote, on s'attend généralement à ce que les protéines produites se réassemblent spontanément sous forme de VLPs, sauf par exemple si le taux d'expression était trop faible. Par conséquent le produit que l'on obtient après purification est bien des VLPs et non des proteines dissociées.

Afin de mettre en oeuvre l'objet de la présente invention, il convient donc de traiter les VLPs produites en système eucaryote, de manière à les dissocier en ses éléments. La dissociation requiert que l'on réduise les ponts disulphures et que l'on supprime les ions calcium (Volpers et al, J. Virol. (1995) 69: 3258 et Colomar et al, J. Virol. (1993) 67: 2779). Par exemple on placera les VLPs en pH alcalin ou on utilisera un agent réducteur comme le dithiothréitol (DTT). On utilisera aussi un agent chélateur complexant le calcium comme l'EGTA (ethylene glycol-bis (bêta-aminoethyl ether)-N, N, N', N'- tetraacetic acid).

20

Aux fins de la présente invention, l'acide nucléique encapsulé peut être de l'ARN ou de l'ADN; ce dernier sera avant tout préféré. La taille de la molécule n'est pas critique; on indique toutefois qu'il est préférable qu'elle n'excède pas plus de 8 kbp, du moins en ce qui concerne l'ADN.

25

Une molécule d'acide nucléique utile aux fins de la présente invention doit être différente du génome de papillomavirus, bien qu'elle puisse en contenir certains éléments. En particulier cette molécule n'a pas la structure d'un génome de papillomavirus et ne contient pas d'origine de réplication spécifique d'un papillomavirus.

30

35

L'ADN peut être sous forme linéaire ou circulaire; cette dernière forme étant préférée. Avantageusement il s'agira d'un plasmide. Celui-ci sera intégratif ou pas, selon le but recherché. De même, il pourra ou non se répliquer dans une cellule de mammifère. A des fins de production, il comportera une origine de réplication e.g. procaryote.

La molécule d'ADN e.g. le plasmide, peut éventuellement comporter un site qui lui permette de se lier à la protéine E2 d'un papillomavirus. Un tel site peut avoir pour séquence la formule ACCN₆MT dans laquelle N est indépendamment A, G, C ou T et M est G ou T. La molécule d'ADN peut aussi comporter tout ou partie de la longue région de contrôle (LCR) du génome d'un papillomavirus.

La finalité essentielle de cette molécule d'ADN (ou d'ARN) est de permettre l'expression d'une ou de plusieurs peptides, polypeptides ou protéines d'intérêt dans une cellule de mammifère. En conséquence, elle comporte une région codante placée sous le contôle d'un promoteur approprié. A titre d'exemple, on cite le promoteur précoce du cytomégalovirus humain notamment décrit dans le brevet américain USP 5 168 062 ou un promoteur tissu-spécifique tel que le promoteur du gène codant pour la desmine humaine (Li et al, Gène (1989) 78 : 243 et Li et al, Development (1993) 117 : 947).

Le choix de la région codante sera déterminé par l'usage auquel les VLPs selon l'invention seront destinées. Ainsi on peut utiliser ces VLPs comme agent de vaccination à l'encontre des infections parasitaires, bactériennes ou virales. Dans ce cas, le peptide ou polypeptide ou la protéine sera sélectionnée parmi les antigènes parasitaires, bactériens ou viraux.

20

25

5

10

15

Selon un mode de réalisation particulier, on choisit d'utiliser les VLPs selon l'invention à titre d'agent de vaccination thérapeutique ou préventif, à l'encontre des infections à papillomavirus. Pour ce faire, le ou les peptide(s), polypeptide(s) ou protéine(s) codé(s) sera (seront) avantageusement sélectionné(s) parmi tout ou partie des protéines E1 et E2 et des formes non-oncogéniques des protéines E6 et E7 d'un papillomavirus ; préférentiellement d'un HPV de type 16, 18, 31, 33, 35 ou 45. Ce papillomavirus peut être éventuellement d'un type différent de celui dont est (sont) issue(s) la ou les protéine(s) de capside.

Les formes non-oncogéniques incluent les proteines E6 et E7 d'un papillomavirus non-oncogène ainsi que les formes délétées d'une protéine E6 ou E7 d'un papillomavirus oncogène avantageusement, une telle forme délétée d'une protéine E6 ne comporte pas tout ou partie de la région de E6 comprise entre les résidus acide aminé 106 et 115 (par exemple, il peut s'agir d'une protéine HPV-16 E6 Δ (106-110) ou Δ (111-115) ou Δ (106-115)). De même, une forme délétée d'une protéine E7 ne comporte pas tout ou partie de la région de E7 comprise entre les résidus acide aminé 20 et 26 (par exemple, il peut s'agir d'une protéine HPV-16 E7 Δ (21-24) ou Δ (21-26)).

Ces protéines précoces, leur fragment d'ADN correspondant ainsi que leur forme non-oncogénique sont décrites dans Crook et al, Cell (1991) <u>67</u>: 547 et Munger et al, EMBO J. (1988) <u>8</u>: 4099.

A titre d'exemple, on présente ci-après diverses combinaisons possibles en ce qui concerne l'origine des protéines (présentation non-exhaustive):

	Capsid	le	Acide nucléiq	ue
	Ll	L2	E6	E7
10	HPV-16	HPV-16	HPV-16	HPV-16
	HPV-16	HPV-16	HPV-18	HPV-18
15	HPV-16 et HPV-18	HPV-16	HPV-16 et HPV-18	HPV-18 et HPV-18
	HPV-16		HPV-33	
20	et HPV-18			
20	HPV-16		HPV-16	
	HPV-16			HPV-16

Sous un autre aspect, on peut aussi envisager d'utiliser les VLPs selon l'invention à titre d'agent de vaccination à l'encontre des tumeurs induites par les antigènes du soi, en préventif ou en thérapeutique. Parmi, les antigènes associés aux tumeurs, on cite notamment la tyrosinase, la glycoproteine gp100, la famille des protéines MAGE, le CEA, la protéine ras, mutée ou non, la protéine p53, mutée ou non, Muc1 et pSA.

is

30

35

Des VLPs selon l'invention pourraient être aussi d'une grande utilité pour délivrer in vivo des cytokines ou des molécules accessoires ayant une fonction immunomodulatrice (e.g. reconnaissance cellulaire par les cellules T-helper), dans toutes les applications où ces molécules sont prescrites. Parmi les cytokines, on cite notamment l'interleukine-2 (IL-2), l'IL-4, -5, -7, -10, -12, le GM-CSF (granulocyte macrophage colony stimulating factor), l'interféron gamma (IFN-gamma) et le TGF-bêta (tumor growth factor-bêta). Parmi les molécules accessoires on cite notamment B7.1, B7.2, CD40, CD28 et CIITA.

Par exemple, une molécule d'acide nucléique utile aux fins de la présente invention, peut non seulement comporter une région codant pour un antigène d'un agent infectieux ou d'un antigène du soi associé à une tumeur, mais aussi une région codant pour une cytokine, e.g. l'IL-2 ou l'IL-12. Afin de traiter ou de prévenir des infections à papillomavirus, une telle région peut être ajoutée à la molécule d'acide nucléique telle que précédemment envisagée. D'une manière générale ceci peut être aussi mis en oeuvre pour toute autre application vaccinale.

De même, des VLPs selon l'invention dont la molécule d'acide nucléique coderait essentiellement pour au moins une cytokine ou au moins une molécule accessoire, peuvent être utiles en thérapie comme élément de traitement de diverses pathologies telles que les tumeurs ou les maladies auto-immunes ou bien encore pour prévenir un rejet après transplantation.

15

20

5

10

Enfin des VLPs selon l'invention peuvent être aussi utiles dans le traitement des maladies génétiques. Dans ce cas là, pour encapsidation, on prépare une molécule d'acide nucléique comportant au moins une région codant pour une protéine d'intérêt corrigeant un défaut génétique, telle que le facteur VIII, pour traiter l'hémophilie, la dystrophine pour traiter la dystrophie musculaire de Duchenne (myopathie) ou la protéine CFTR (cystic fibrosis transmembrane regulator) pour traiter la mucoviscidose.

En conséquence, l'invention a aussi pour objet

25 (i) A titre de médicament, une VLP selon l'invention.

(ii) Une composition pharmaceutique comprenant à titre de principe actif, au moins une VLP selon l'invention en association avec un diluant ou un support

acceptable du point de vue pharmaceutique ;

30

35

- (iii) Une composition pharmaceutique comprenant au moins deux VLPs, dans laquelle une première VLP comprend une capside constituée au moins par tout ou partie de la protéine L1 d'un premier type, tel que le type 16 et dans laquelle une deuxième VLP comprend une capside constituée au moins par tout ou partie de la protéine L1 d'un deuxième type différent du premier type, tel que le type 18 :
- (iv) L'usage d'une VLP selon l'invention, dans la préparation d'un médicament destiné à la prévention ou au traitement d'une infection bactérienne ou

virale, d'une tumeur i.a. induite par un antigène du soi ou d'une maladie auto-immune ou bien encore, destiné à la prévention d'un rejet de greffe;

- (v) Une méthode de traitement ou de prévention d'une infection bactérienne ou virale, d'une tumeur *i.a.* induite par un antigène du soi ou d'une maladie auto-immune ou bien encore, de prévention d'un rejet de greffe, selon laquelle on administre une quantité thérapeutiquement ou prophylactiquement efficace d'au moins une VLP selon l'invention à un individu ayant besoin d'un tel traitement; et
- 10 (vi) Une méthode d'expression *in vivo*, permettant de fournir à un mammifère, un peptide, un polypeptide ou une proteine sous une forme physiologiquement active, selon laquelle on administre au mammifère, au moins une VLP selon l'invention dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte une région codant pour ledit peptide ou polypeptide ou pour ladite protéine, placée sous le contrôle d'un promoteur approprié si il s'agit d'une molécule d'ADN.

Une composition selon l'invention peut être fabriquée de manière conventionnelle. En particulier on associe au moins une VLP avec un diluant ou un support acceptable d'un point de vue pharmaceutique. Des exemples de diluants ou de supports ainsi que des méthodes de formulation sont indiqués dans le Remington's Pharmaceutical Sciences. La formulation pourra dépendre de la voie d'administration ; aérosol, formulation injectable, suppositoirs, comprimés, etc.

Une composition selon l'invention peut être administrée par n'importe quelle voie conventionnelle en usage dans le domaine des vaccins, lorsque cette composition est destinée à cet effet. Il s'agit notamment des voies systémiques e.g. voie sous-cutanée, intra-dermique, intra-musculaire ou intra-veineuse, et des voies mucosales e.g. voie orale, nasale, pulmonaire ou ano-génitale. Lorsqu'il s'agit de traiter des tumeurs solides, les voies précédemment énoncées restent d'usage et on peut y adjoindre aussi la voie intra-tumorale. Lorsqu'il s'agit de traiter des maladies génétiques, le choix de la voie d'administration dépendra essentiellement de la nature de la maladie, par exemple on retiendra avantageusement la voie pulmonaire dans le cas de la mucoviscidose (les VLPs étant formulées sous forme d'aérosol) ou la voie intra-veineuse dans le cas de l'hémophilie.

35

20

25

30

L'administration peut avoir lieu en dose unique ou répétée une ou plusieurs fois après un certain délai d'intervalle. Le dosage approprié varie en fonction de divers

Į,

5

10

15

20

25

30

35

paramètres, par exemple de l'individu traité ou du mode d'administration. De manière générale, une dose comprend de 1 à 250 µg de VLPs selon l'invention.

L'invention se rapporte aussi à un procédé de préparation de VLPs selon l'invention, selon lequel on mélange une molécule d'acide nucléique définie comme precédemment, avec tout ou partie de la protéine L1 d'un papillomavirus sous forme dissociée et de manière optionnelle, tout ou partie de la protéine L2 d'un papillomavirus, en présence d'un agent permettant la réassociation de la protéine L1 (ou des protéines L1 et L2) sous forme de capside, e.g. un sel de calcium, et on récupère à partir du mélange, lesdites VLPs.

Lorsque l'ADN destiné à être encapsidé comporte un site qui lui permette de se lier à la protéine E2, il devient avantageux de rajouter cette protéine au mélange de reconstitution. Auparavant cette protéine aura par exemple était produite par voie recombinante, dans un sytème procaryote (bactéries) ou eucaryote (i.a. levures, cellules d'insectes).

Préalablement à l'étape du mélange, il est avantageux d'exprimer tout ou partie de la protéine L1, optionnellement tout ou partie de la protéine L2, par voie recombinante dans une cellule-hôte eucaryote. Dans ce cas, on récupère des pseudo-particules vides, et on les traite par un agent réducteur et/ou par un agent chélateur des ions calcium, pour obtenir tout ou partie de la protéine L1, optionnellement tout ou partie de la protéine L2, sous forme dissociée.

De manière avantageuse, tout ou partie de la proteine L_1 optionnellement tout ou partie de la proteine L_2 , est exprimée par voie recombinante dans des cellules d'insectes infectées par un baculovirus dans le génome duquel est inséré un fragment d'ADN codant pour tout ou partie de la protéine L_1 optionnellement pour tout ou partie de la protéine L_2 , placé sous le contrôle d'un promoteur approprié.

Lorsque les VLPs selon l'invention sont utilisées dans des traitements de longue durée, comme par exemple dans le traitement d'un cancer, l'administration répétée d'un même type de VLPs (c'est-à-dire de VLPs ayant la même capside) peut être gênante d'un point de vue immunologique. Afin de surmonter ce désavantage potentiel, on peut prévoir d'utiliser de manière séquentielle, des VLPs ayant des capsides différentes. Par exemple on peut préparer tout une gamme de VLPs ayant la même molécule d'acide nucléique (ayant une région codant e.g. pour l'IL-2 ou l'IL-12) mais différant par le type de papillomavirus dont est issue la protéine L1 et, optionnellement la protéine E2. Ainsi

on utilisera de manière consécutive, des VLPs de capside type 16 (une ou plusieurs fois), puis des VLPs de capside type 18 (une ou plusieurs fois), etc.

C'est pourquoi l'invention a aussi pour objet :

5

10

- (i) Une méthode de traitement d'une maladie génétique, d'un état cancéreux, ou d'une infection à papillomavirus selon laquelle on administre au mammifère ayant besoin d'un tel traitement, des VLPs selon l'invention, de manière répétée à t_n , t_{n-1} ; n étant un nombre supérieur ou égal à 1; les VLPs administrées à t_{n-1} différant des VLPs administrées à t_n en ce que la protéine L_1 ou les protéines L_1 et L_2 de la capside des VLPs administrées à t_{n-1} , dérive(nt) d'un papillomavirus de type autre que celui dont dérive(nt) la protéine L_1 ou les protéines L_1 et L_2 de la capside des VLPs administrées à t_n ; et
- 15 (ii) Une composition pharmaceutique qui comprend plusieurs produits pour administration consécutive ; les produits étant chacuns constitués de VLPs selon l'invention et différant les uns des autres en ce que la proteine L₁ ou les proteines L₁ et L₂ de la capside des VLPs dérive(nt) pour chaque produit d'un papillomavirus de type différent.

20

EXEMPLE

Préparation de VLPs vides

25

30

35

Un stock de VLPs de type HPV-16 est préparé à partir d'une culture de cellules Sf-9 infectées par un baculovirus recombinant. Ce baculovirus possède, insérés dans son genome, les fragments d'ADN de HPV-16 codant pour L₁ et L₂, originellement isolés à partir d'un *condylomata acuminata*. La séquence codant pour L₁ est divulguée dans WO 94/5792. On note en particulier que le codon correspondant à l'acide aminé en position 202 est un codon acide aspartique.

La construction du baculovirus, la culture des cellules Sf-9 ainsi que la purification des VLPs sont décrites dans Kirnbauer et al, J. Virol. (1993) <u>67</u>: 6929 ou dans Suzich et al, PNAS (1995) <u>92</u>: 11553.

Dissociation des VLPs

10

15

A 250 µl d'une préparation de VLPs obtenues après dialyse contre du tampon phosphate 1 mM pH 8, on ajoute 250 µl de tampon phosphate 1 mM pH 8 contenant 300 mM NaCl, 2 mM EGTA (ethylene glycol tetracetic acid) et 40 mM DTT (dithiotreitol). On laisse se poursuivre l'incubation à 37°C pendant une heure. La concentration finale en VLPs soumise à dissociation est de l'ordre de 200 µg / ml. Une variante du protocole de dissociation est aussi décrite dans Volpers et al, J. Virol. (1995) 69 : 3258. Cette préparation est ensuite dialysée de manière extensive contre du tampon phosphate 1 mM pH 8.

Préparation de l'ADN destiné à être encapsidé

Le plasmide pnRSV-NP (A/PR/8/34) qui comporte le cDNA codant pour la nucléoprotéine du virus de la grippe A/PR/8/34 sous le contrôle du promoteur du virus du sarcome de Rous (RSV), est préparé comme décrit dans Ulmer et al, Science (1993) 259 : 1745.

Encapsidation de l'ADN

50 ng d'ADN purifié sous un volume de 500 μl sont ajoutés à 500 μl de la préparation de VLPs dissociées obtenues précédemment. Puis on ajoute 25 μl d'une solution de chlorure de calcium 20 mM. On laisse incuber 30 min à 37°C. Le mélange est ensuite soumis à une centrifugation en sucrose 40 % dans un rotor SW28 à 28 000 rpm pendant 20 heures. On récupère une bande à la densité de 1 33 g/ml qui contient l'ADN encapsidé et que l'on dialyse contre du tampon phosphate 1 mM pH 8.

Revendications

- 1. Une pseudo-particule virale (VLP) non-infectieuse qui comprend :
 - (i) une capside délimitant un espace interne et constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ d'un papillomavirus, et
 - (ii) une molécule d'acide nucléique contenue dans ledit espace interne ; la molécule d'acide nucléique étant différente du génome d'un papillomavirus au moins en ce qu'elle est dépourvue de tout ou partie des régions dudit génome codant pour les protéines tardives de type sauvage.
- Une pseudo-particule virale selon la revendication 1, dans laquelle la capside est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ à l'état de protéine chimère L₁ - E₇
- 3. Une pseudo-particule virale selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la capside est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ d'un papillomavirus humain (HPV).
- 4. Une pseudo-particule virale selon la revendication 3, dans laquelle la capside est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ d'un papillomavirus humain de type 1, 6, 10, 11, 16, 18, 31, 33, 35 ou 45.
- Une pseudo-particule virale selon la revendication 4, dans laquelle la capside est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ d'un HPV-16, -18, -31, -33, -35 ou -45 initialement isolé à partir d'une lésion bénigne (condyloma acuminatum ou dysplasie cervicale).
- 6. Une pseudo-particule virale selon la revendication 5, dans laquelle la capside est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ d'un HPV-16 ayant une séquence d'acide aminés qui comporte en position 202, un acide aminé autre que l'histidine.
- 7. Une pseudo-particule virale selon la revendication 6, dans laquelle la capside est constituée au moins par tout ou partie de la protéine L₁ d'un HPV-16 ayant une séquence d'acides aminés qui comporte en position 202, un résidu acide aspartique ou acide glutamique.

- 8. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la capside est en outre constituée par tout ou partie de la protéine L₂ d'un papillomavirus.
- Une pseudo-particule virale selon la revendication 8, dans laquelle la capside est en outre constituée par tout ou partie de la protéine L_2 à l'état de chimère L_2 E_7 .
- 10. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte une région codant pour une protéine d'intérêt.
- 11. Une pseudo-particule virale selon la revendication 10, dans laquelle la molécule d'acide nucléique est de l'ADN et comporte une région codant pour une protéine d'intérêt placée sous le contrôle d'un promoteur capable de promouvoir la transcription dans les cellules de mammifères.
- 12. Une pseudo-particule virale selon la revendication 11, dans laquelle la molécule d'ADN comporte en outre un site de liaison de la protéine E₂ d'un papillomavirus, de formule ACCN₆MT dans laquelle N est A, G, C ou T et M est G ou T.
- 13. Une pseudo-particule virale selon la revendication 11, dans laquelle la molécule d'ADN comporte en outre tout ou partie de la longue région de contrôle (LCR) du génome d'un papillomavirus.
- 14. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 13, dans laquelle la molécule d'acide nucléique est d'au plus 8 kbp.
- 15. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les cytokines et les molécules accessoires facilitant la reconnaissance cellulaire par les cellules T helper.
- 16. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les antigènes associés aux tumeurs.

WO 97/46693 PCT/FR97/00962

ú

- 15 -

- 17. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les antigènes parasitaires, bactériens ou viraux.
- 18. Une pseudo-particule virale selon la revendication 17, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les protéines E₁ et E₂ et les formes non-oncogéniques des protéines E₆ et E₇ d'un papillomavirus.
- 19. Une pseudo-particule virale selon la revendication 18, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les protéines E₁ et E₂ et les formes non-oncogéniques des protéines E₆ et E₇ d'un papillomavirus de type HPV-16, -18, -31, -33, -35 ou 45.
- 20. Une pseudo-particule virale selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt sélectionnée parmi les protéines E₁ et E₂ et les formes non-oncogéniques des protéines E₆ et E₇ d'un papillomavirus d'un type différent de celui dont est (sont) issue(s) la ou les protéine(s) de capside.
- 21. Une pseudo-particule virale selon les revendications 15 et 16, 18, 19 ou 20.
- 22. Une pseudo-particule virale selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle la molécule d'acide nucléique comporte au moins une région codant pour une protéine d'intérêt en thérapie des maladies génétiques.
- 23. A titre de médicament, une pseudo particule virale selon l'une des revendications 1 à 22.
- 24. Un procédé de préparation de pseudo-particules virales selon l'une des revendications 1 à 22, selon lequel on mélange une molécule d'acide nucléique différente du génome d'un papillomavirus au moins en ce qu'elle est dépourvue de tout ou partie des régions dudit génome codant pour les protéines tardives de type sauvage, avec tout ou partie de la protéine L₁ d'un papillomavirus sous forme dissociée, en présence d'un sel de calcium et on récupère à partir du mélange, lesdites pseudo-particules virales.

- 25. Un procédé de préparation selon la revendication 24, selon lequel on mélange en outre tout ou partie de la protéine E_2 d'un papillomavirus à la molécule d'acide nucléique et à la protéine L_1 .
- 26. Un procédé de préparation selon la revendication 25, selon lequel on ajoute au moment du mélange la protéine E₂ d'un papillomavirus délétée de sa partie N terminale.
- 27. Un procédé de préparation selon l'une des revendications 24 à 26, selon lequel préalablement à l'étape du mélange,
 - (i) on exprime tout ou partie de la protéine L₁, optionnellement tout ou partie de la protéine L₂, par voie recombinante,
 - (ii) on récupère des pseudo-particules vides, et
 - (iii) on traite les pseudo-particules vides par un agent réducteur et/ou par un agent chélateur des ions calcium, pour obtenir tout ou partie de la protéine L₁, optionnellement tout ou partie de la protéine L₂, sous forme dissociée.
- Un procédé de préparation selon la revendication 27, dans lequel tout ou partie de la protéine L₁ optionnellement tout ou partie de la protéine L₂, est exprimée par voie recombinante dans des cellules d'insectes infectées par un baculovirus dans le génome duquel est inséré un fragment d'ADN codant pour tout ou partie de la protéine L₁ optionnellement pour tout ou partie de la protéine L₂, placé sous le contrôle d'un promoteur approprié.
- 29. Une composition pharmaceutique qui comprend plusieurs produits pour administration consécutive; les produits étant chacuns constitués de pseudo particules virales selon l'une des revendications 1 à 22 et différant les uns des autres en ce que la proteine L₁ ou les proteines L₁ et L₂ de la capside des pseudoparticules dérive(nt) pour chaque produit d'un papillomavirus de type différent.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/FR 97/00962

		· ·	PCI/FR 3	700902	
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C12N15/86 C07K14/025				
According to	o international Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC			
B. FIELDS	SEARCHED				
Minimum do I PC 6	ocumentation searched (classification system followed by classificati C12N C07K	on symbols)			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are includ	ded in the fields se	arched	
Electronic	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical,	search terms used		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				_
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages		Relevant to claim No.	
Y	WO 96 11274 A (THE GOVERNMENT OF UNITED STATES, DEPT OF HEALTH AN SERVICES) 18 April 1996			1	
A	see the whole document		-	2-9,22, 23,28	
Y	DE 43 35 025 A (BOEHRINGER INGEL INTERNATIONAL GMBH, INGELHEIM DE 1995 see abstract			1	
	·	-/			
į					
		•			
					<u></u>
لننا	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family m	embers are listed i	n annex.	
"A" docume	tegories of cited documents : int defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance		not in conflict with	mational filing date the application but eory underlying the	
"E" eartier d	locument but published on or after the international ate	"X" document of particul			
"L" docume which i citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	"Y" document of particul	e step when the do lar relevance; the c	cument is taken alone	
other n	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or neans nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed		nation being obvio	ore other such docu- us to a person skilled family	
	october 1997	Date of mailing of th	e international sea	rch report	
8	october 1331		- ··· •		
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Panzica	. G		
			-		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Inter. Inal Application No. PCT/FR 97/00962

		PCT/FR 9//00	902
.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Rele	vant to claim No.
1	KIRNBAUER R ET AL: "EFFICIENT SELF-ASSEMBLY OF HUMAN PAPILLOMAVIRUS TYPE 16 L1 AND L1-L2 INTO VIRUS-LIKE PARTICLES" JOURNAL OF VIROLOGY, vol. 67, no. 12, December 1993, BALTIMORE, US, pages 6929-6936, XP000196637 cited in the application see the whole document		3-8
4	WO 93 02184 A (UNIVERSITY OF QUEENSLAND (AU); CLS LIMITED (AU)) 4 February 1993 cited in the application see claims 1,4,5		1,3,4
Α .	WO 94 20137 A (UNIVERSITY OF ROCHESTER US) 15 September 1994 cited in the application see abstract see figure 8 see claims 1-40 see page 5, line 23 - page 6, line 23		3-5,28
			·

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter onal Application No PCT/FR 97/00962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611274 A	18-04-96	US 5618536 A AU 3828495 A EP 0789766 A	08-04-97 02-05-96 20-08-97
DE 4335025 A	20-04-95	AU 681705 B AU 7812094 A WO 9510624 A EP 0724643 A JP 9503665 T	04-09-97 04-05-95 20-04-95 07-08-96 15-04-97
WO 9302184 A	04-02-93	AU 651727 B EP 0595935 A JP 7505042 T	28-07-94 11-05-94 08-06-95
WO 9420137 A	15-09-94	AU 6443694 A EP 0688227 A JP 8507685 T	26-09-94 27-12-95 20-08-96

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No PCT/FR 97/00962 1

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C12N15/86 C07K14/025

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C12N C07K CIB 6

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relévent des domaines sur lesquets a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche

Catégone °	Identification des documents cites, avec, le cas écheant, l'indication des passages perlinents	no, des revendications visees
Υ	WO 96 11274 A (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES, DEPT OF HEALTH AND HUMAN	1
A	SERVICES) 18 avril 1996 voir le document en entier	2-9,22, 23,28
Υ	DE 43 35 025 A (BOEHRINGER INGELHEIM INTERNATIONAL GMBH, INGELHEIM DE) 20 avril 1995 voir abrégé	1
	-/	

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe			
"A" document définissant l'état général de la technique, non	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de mème nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier			
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou câté pour détarminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du present rapport de recherche internationale 3 1, 10. 97			
8 octobre 1997				
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Panzica, G			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No PCT/FR 97/00962

97/00962							
C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no. des revendications visees							
des revendications vis							
3-8							
1,3,4							
3-5,28							

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No PCT/FR 97/00962

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9611274 A	18-04-96	US 5618536 A AU 3828495 A EP 0789766 A	08-04-97 02-05-96 20-08-97
DE 4335025 A	20-04-95	AU 681705 B AU 7812094 A WO 9510624 A EP 0724643 A JP 9503665 T	04-09-97 04-05-95 20-04-95 07-08-96 15-04-97
WO 9302184 A	04-02-93	AU 651727 B EP 0595935 A JP 7505042 T	28-07-94 11-05-94 08-06-95
WO 9420137 A	15-09-94	AU 6443694 A EP 0688227 A JP 8507685 T	26-09-94 27-12-95 20-08-96

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/15166

C08F 265/04

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent

23. Mai 1996 (23.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04474

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. November 1995

NL, PT, SE). (14.11.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 40 675.4

14. November 1994 (14.11.94) DE

Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen

(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MC KEE, Graham, Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Strasse 68, D-67433 Neustadt (DE). MOORS, Rainer [DE/DE]; Danziger Strasse 5. D-76726 Germersheim (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). SEIBRING, Joachim [DE/DE]; Johannes-Brahms-Weg 3, D-67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: GEISSLER. Bernhard: Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).

7910553

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED RUBBER MOULDING MASSES BY INCORPORATING GROUPS INTO THE RUBBER THAT FORM RADICALS BY THERMAL DECOMPOSITION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KAUTSCHUKMODIFIZIERTEN FORMMASSEN MITTELS IN DEN KAUTSCHUK EINGEBAUTEN, BEI THERMISCHER ZERSETZUNG RADIKALE BILDENDEN GRUPPEN

(57) Abstract

In a process for producing modified rubber moulding masses, a first mixture (A) that contains at least one alkyl acrylate or methacrylate (a)

(I)

having the general formula (I), in which R1 stands for a hydrogen atom or a methyl group and R2 stands for an alkyl group with 1 to 32 carbon atoms, at least one first monomer (b) that forms radicals by thermal decomposition, and optionally a second or several other monomers (c), is in a first step polymerised into a rubber (B), preferably together with free radicals. In a second step, the thus obtained rubber (B) is mixed with a third or several other monomers (d), preferably dissolved or dipped therein, to form a second mixture (C), and in a third step the second mixture (C) is polymerised with free radicals into the modified rubber moulding mass (D).

(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen wird in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I), in der R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere enthält, zu einem Kautschuk (B) polymerisiert, vorzugsweise mit freien Radikalen, in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen, und in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MD	Manageria
				MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea .	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	ΙT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Кепуа	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	Li	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechosłowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 96/15166 PCT/EP95/04474

- 1 -

5

Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen mittels in den Kautschuk eingebauten, bei thermischer Zersetzung Radikale bildenden Gruppen

15

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen, wobei in den Kautschuk bei thermischer Zersetzung Radikale bildende Gruppen eingebaut werden, und nach dem Verfahren hergestellte kautschukmodifizierte Formmassen.

20

30

Kautschukmodifizierte Formmassen sind Massen, bei denen Domänen von Elastomeren, z.B. Kautschuken, in eine Matrix aus einem Thermoplasten eingebettet sind. Es besteht ein großer Bedarf an kautschukmodifizierten Formmassen, die Oberflächenglanz, Schlagzähigkeit und Reißfestigkeit aufweisen. Dabei ist die charakteristische Domänenstruktur für die erwünschten mechanischen Eigenschaften verantwortlich.

Die Mehrphasigkeit und damit auch die Domänenstruktur von kautschukmodifizierten Formmassen beruht darauf, daß diese aus verschiedenen
Polymerkomponenten aufgebaut sind, die nicht oder nur teilweise miteinander mischbar sind. Die Schlagzähigkeit derselben resultiert aus einer
erhöhten Energieaufnahme bei der Deformation bis zum Bruch. Die
Energie wird dabei zur Bildung von Mikrohohlräumen oder zur Einleitung von Abgleitvorgängen der Matrixpolymerketten verbraucht. Die
Mehrphasigkeit ist deshalb eine notwendige Voraussetzung für das Erreichen hoher Schlagzähigkeiten.

15

20

25

Im übrigen gilt folgendes:

- 1. Die zwei chemisch verschiedenen Polymerkomponenten bilden eine stabile Dispersion mit definierter Teilchengröße, die im Bereich der thermoplastischen Schmelze (Verarbeitung) weder Phasenseparation zeigt, noch bei intensiverer Temperatureinwirkung zur Homogenisierung unter Bildung einer makromolekularen Lösung neigt.
- Zwischen den Elastomerpartikeln und der Matrix muß eine Kopp lung bestehen, d. h. an den Phasengrenzflächen müssen Kräfte übertragen werden können.

Die wirkungsvollste Phasenkopplung an den Grenzflächen der Elastomerteilchen wird durch Pfropfcopolymerisation erreicht. Z.B. wird bei der Herstellung von Acrylnitril-Styrol-Acrylat-(ASA)-Formmassen in der Regel so verfahren, daß ein Acrylat-Kautschuk vorgelegt wird, auf den anschließend durch Polymerisation mit einem Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril Copolymerer auf der Basis der beiden letzteren Monomeren aufgepfropft werden.

EP 0 095 919, EP 0 143 991, EP 0 438 418, EP 0 001 782, DE 11 828 11, JA 71 03 182, JA 60 21 0666 und B. Vollmert, "Angewandte Makromolekulare Chemie", 3, Band 18, (1968), S. 1-27, beschreiben die Herstellung von mit Acrylatkautschuken modifizierten Thermoplasten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere erhöhten Schlagzähigkeiten, Kerbschlagzähigkeiten, und Lochkerbschlagzähigkeiten, zu schaffen.

15

20

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, bei dem in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I)

$$R^{1}$$

$$\mid$$
 $CH_{2}=CH-COOR^{2}$
(I)

in der R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere enthält, mit freien Radikalen zu einem Kautschuk (B), vorzugsweise in Lösung, polymerisiert wird,

in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen, wird und

in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert wird.

Das bei thermischer Zersetzung freie Radikale bildende erste Monomere (b) soll bei seiner eigenen Polymerisation keine oder nur wenige freien Radikale bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß außer den bereits genannten Eigenschaften noch die Witterungsbeständigkeit und Steifigkeit der Formmassen verbessert wird. Durch Variieren der Herstellungsparameter kann dabei der Glanz der hergestellten Formmassen über eine große Spannweite variiert werden.

WO 96/15166 PCT/EP95/04474

- 4 -

In der dritten Stufe findet dabei eine Pfropfcopolymerisation statt, wobei das Rückgrat des entstehenden Pfropfcopolymeren von dem Kautschuk (B) gebildet wird und die Pfropfäste aus dem dritten Monomeren (d) aufgebaut sind. Weil keine 100%-ige Pfropfung stattfindet, bleibt ein Teil des Kautschuks ungepfropft und es wird gleichzeitig ein ungepfropftes Kettenpolymeres aus dem oder den dritten Monomeren (d) gebildet, das die sogenannte Hartmatrix ausmacht. In der Formmasse liegen also

mindestens drei Arten von Molekülen vor.

10

15

Die in den Kautschuk über das erste Monomere (b) eingebauten Gruppen bilden bei thermischer Zersetzung Radikale und wirken daher in der dritten Stufe wie ein Radikalstarter, so daß derzeit davon ausgegangen wird, daß eine größere Anzahl von Pfropfästen, verglichen mit Kautschuken ohne diese Gruppen, gebildet wird. Bei den erfindungsgemäß eingebauten, radikalbildenden Gruppen liegt die Temperatur, bei der sie eine Halbwertszeit von einer Stunde haben, so hoch, daß sie im Verfahren vor der dritten Stufe stabil sind, insbesondere im Bereich zwischen 80°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 80 und 150°C. Beispiele für solche Gruppen sind Peroxigruppen, Diazogruppen und labile C-C-Bindungen. Beispiele für geeignete Monomere (c) die diese Gruppen enthalten, sind tert.-Butyl-3-Isopropenyl-cumyl-peroxyd, tert.-Butylperoxycrotinat und tert.-Butyl-monoperoxy-maleat, wobei die beiden ersteren bevorzugt sind.

Die Bestimmung der Temperatur, bei der die Monomeren (b) eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, ist in der Broschüre "Initiators for Polymer Production" der Firma AKZO (Code:92.10.10891), beschrieben.

Beispiele für Alkylgruppen R² mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-

- 5 -

Pentyl-, iso-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, Ethylhexyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl-, n-Octadecyl-, n-Eicosyl-, n-Docosyl-, n-Tetracosyl-, n-Hexacosyl-, n-Octacosyl-, n-Triacontyl-, n-Hentriacontyl- und Dotriacontyl-Gruppe.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist

das Gemisch (A) die folgende Zusammensetzung auf:

30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats (a), 0,05 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren (b) und 0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren (c),

die bevorzugten Bereiche sind:

36 bis 99,5 Gew.-% (a),

0,1 bis 4 Gew.-% (b),

0 bis 60 Gew.-% (c).

20

30

15

5

Der Kautschuk (B) hat vorzugsweise eine Glastemperatur von weniger als 0 °C, bevorzugt weniger als -10 °C, wobei die Bestimmung der Glastemperatur mittels DSC nach ASTM 3418 erfolgt. Der Kautschuk weist damit die erforderliche Weichheit auf. Die Glastemperatur kann dabei entweder durch Verwendung eines Acrylats oder Methacrylats, dessen Polymeres die erwünschte Glastemperatur aufweist, oder durch Verwendung eines Gemisches von Acrylaten oder Methacrylaten die verschiedene Längen der Seitenketten (R², in Formel I) aufweisen, eingestellt werden. Diese Einstellung der Glastemperatur beruht darauf, daß die Glastemperatur von Acrylat- und Methacrylatpolymeren mit zunehmender Länge der

Seitenkette zunächst abnimmt, dann ein Minimum durchläuft und schließlich wieder zunimmt. Das Minimum liegt bei einer Seitenkette von etwa 7 Kohlenstoffatomen für Polyacrylate und von 10 für Polymethacrylate. Dieser allgemeine Bereich für die Länge der Seitenkette R² ist daher bevorzugt. Die hergestellte kautschukmodifizierte Formmasse (D) enthält 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, des Kautschuks (B). Die Obergrenze ergibt sich daraus, daß die Formmasse trotz der eingebetteten Domänen des Kautschuks eine ausreichende Festigkeit aufweisen muß. Die Untergrenze wird im wesentlichen dadurch bestimmt, daß bei der Deformation ausreichend Energie aufgenommen werden muß.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Alkylacrylat oder -methacrylat (a) n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat verwendet.

15

10

Als Monomere (c) können solche verwendet werden, die zwei oder mehr polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, z.B. Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat, Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat, wobei Allylmethacrylat bevorzugt ist.

20

30

Weitere Beispiele für Monomere (c) sind Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Derivate der beiden letzteren wie Methylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid und Ethylen. Bevorzugt sind Styrol der

25 Formel

- 7 -

in der R⁷ und R⁸, die gleich und verschieden sein können, Wasserstoff und Alkyl mit 1-8 C-Atomen und n Werte von 0 bis 4 bedeuten, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat.

Weitere Beispiele für Monomere (c) sind Derivate des Acrylamids und -methacrylamids, wie Acrylamid-methylol-methylether, N-Methylol-acrylamid, Methacrylamid-methylol-methylether, N-Methylol-methacrylamid, Methacrylamid-N-methylolbutylether, und Methacrylamid-N-methylolacetat. Das Gemisch (A) enthält bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% dieser Monomeren.

Beispiele für die Monomeren (d) sind die bereits für (c) genannten, vorzugsweise Styrol und Acrylnitril. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden demnach insbesondere ASA-Formmassen hergestellt.

15

In der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Polymerisation entweder durchgehend in Lösung oder in Masse durchgeführt werden oder nach einem Umsatz von mindestens 15% als Suspensionspolymerisation weitergeführt werden.

20

30

Der Gehalt an Acrylat-Monomereinheiten in dem Kautschuk liegt bei mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

Die Kautschuke in gepfropfter Form kommen in der Formmasse als Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 20 μ m, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 μ m, in der Polymermatrix vor. Bevorzugt werden bi-

oder trimodale Verteilungen. Die Kautschukteilchen liegen im Form von Kapseln, Stäbchen, Tropfen, Labyrinthen, Zellen, Knäueln, Schalen, Stäbchenclustern oder Tropfenclustern vor. Jedoch werden auch Teilchen, die aus mehreren kugelförmigen Teilchen bestehen, beobachtet. Bevorzugt werden Zellen oder der letztgenannte Typ. Die genannten Teilchenformen sind in A. Echte, Advances in Chemical Serials, 222, S. 29, 1989, beschrieben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

Beispiele

15 In den Beispielen werden die folgenden Verbindungen verwendet:

Cyclohexan, n-Butylacrylat, Allylacrylat, Acrylnitril und Styrol sind Produkte der BASF und werden ohne weitere Reinigung verwendet.

- Luviskol® K 90 stellt ebenfalls ein Produkt der BASF dar und ist ein Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, gemessen 1%-ig in Wasser bei 25 °C. Die Messung des K-Werts wird in Cellulose Chemie, 13, 1932, S. 358 bis 364, beschrieben.
- Tetra-Natrium-di-phosphat wurde von der Firma Merck, Azobisisobutyronitril von der Firma Akzo Chemicals und Allylmethacrylat von der Firma Fluka bezogen.

- 9 -

Als Stabilisator wurde 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäureoctadecylester verwendet, ein phenolisches Antioxidans, das unter der Bezeichnung Irganox 1076 von der Firma Ciba Geigy vertrieben wird.

Ertivinol[®] ist ein Polyvinylalkohol der Firma Ercros.

Peroxide

10

15

25

Peroxid 1: t-Butylperoxycrotinat

Die Temperatur für eine Halbwertszeit von einer Stunde beträgt 110°C.

Peroxid 2: t-Butyl-3-isopropenylcumyl-perioxid

Die Temperatur für eine Halbwertszeit von einer Stunde beträgt 139°C.

Versuch 1 (Erfindungsgemäß)

20 a) Kautschukherstellung

In einen Kolben wurden 1100 g Cyclohexan eingefüllt, unter Stickstoff und Rühren auf 75°C erhitzt und danach 30 ml von Zulauf 1 und 4 ml von Zulauf 2 vorgelegt. Nach 15 Minuten erfolgte die Zugabe des Rests der zwei Zuläufe in ca. 4 Stunden.

Zulauf 1

500 g n-Butylacrylat

4,75 g Allylmethacrylat

30 8,75 g Peroxid 2 (1,75 Gew.-% bezogen auf Kautschuk)

- 10 -

Zulauf 2

5

20

42 ml Aceton

42 ml Toluol

550 mg 2,2'-Azobis(isobutyronitril)

b) Herstellung des Endproduktes

In einem Rotationsverdampfer wurde unter Vakuum das Cyclohexan entfernt und gegen Styrol ausgetauscht und dann mit Acrylnitril aufgestockt, um eine Mischung aus 69,2 Gew.-% Styrol, 23 Gew.-% Acrylnitril und 7,8 Gew.-% Kautschuk zu ergeben. 1923 g dieser Lösung wurden zusammen mit 2,31 g Irganox 1076 und 1,35 g t-Dodecylmercaptan in einen 51-Stahlkessel eingefüllt und unter Stickstoff und Rühren auf 110°C erhitzt. Nach 105 Minuten Polymerisationszeit (35 - 40 % Umsatz) erfolgte die Zugabe von 1,7 g Dicumylperoxid, 1900 g Wasser, 20 g Luviskol K 90, 2,0 g Tetra-Natrium-di-phosphat und 59,8 g einer 10%-igen Ertivinollösung in Wasser. Der Ansatz wurde wie folgt auspolymerisiert:

110°C für 3h

130°C für 3h

140°C für 6h.

Danach wurde gekühlt, das Polymer abfiltriert und getrocknet.

- 11-

Versuch 2

Versuch 1 wurde wiederholt, aber mit 20 g Peroxid 1 (4 Gew.-% bezogen auf den Kautschuk) statt 8,75 g Peroxid 2. Die Styrol-Acrylnitril-Polymerisation wurde bei 86°C durchgeführt.

Versuch 3

Versuch 1 wurde wiederholt, jedoch wurden 10 g (statt 8,75 g) Peroxid 2 (2 Gew.-% bezogen auf Polymer) verwendet.

Versuch 4 Vergleichsversuch

15 (ohne in den Kautschuk eingebaute Peroxide)

Der Kautschuk wurde ohne Peroxid 1 und 2 hergestellt. Als Radikalbildner für die Polymerisation wurde Dibenzoylperoxid verwendet.

Die Polymerisationstemperatur vor der Wasserzugabe betrug 86°C. Im übrigen wurde wie in Versuch 1 verfahren.

25 Prüfung der Produkte

20

Die Produkte wurden zu Kleinnormstäbehen bei 240°C Schmelztemperatur und 60°C Formtemperatur gespritzt.

An diesen Formteilen wurde die Lochkerbschlagzähigkeit nach DIN 53753-L-3,0, Ausgabe 4/81, Schlagzähigkeit nach DIN 53453-n, Ausgabe 5/75, und die Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53453-k, Ausgabe 5/75, gemessen.

Ergebnisse

5

10

15

Versuch	Gew% Peroxid 1	Schlagzähig- keit	Lochzähig- keit	Kerbschlag- zähigkeit	Teilchen- verteilung
	und 2 im Kautschuk	bei 230°C kJ/m²	bei 230°C kJ/m²	bei 230°C kJ/m²	
1.	1,75 Per- oxid 2	32	9,8	2,4	Trimodal: 2µm; 1µm; 1µm
2.	4,00 Per- oxid 1	32	10,6	2,6	Trimoldal: 5µm; 1µm; 0,1µm
3.	2,00 Per- exid 2	28	9,1	2,4	Bimodal: 1µm; 0,2µm
4.	ohne	16	6,1	1,7	

Wie ersichtlich, führen die einpolymerisierten Peroxide zu besseren mechanischen Eigenschaften der hergestellten Formmassen.

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen, dadurch gekennzeichnet, daß

in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I)

$$R^1$$

$$|$$
 CH_2 = CH - $COOR^2$
(I)

in der R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere enthält, zu einem Kautschuk (B) polymerisiert wird, vorzugsweise mit freien Radikalen

in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugweise in diesem gelöst oder gequollen wird, und

in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert wird.

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet. 5

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (A) die folgende Zusammensetzung aufweist:

30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats (a), 0,5 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren (b) und 0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren (c).

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß kautschukmodifizierte Formmassen (D) hergestellt werden, die 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Kautschukformmasse (D), des Kautschuks (B) enthalten.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat als Alkylacrylat oder methacrylat (a) verwendet wird.
 - 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Monomeres (c) ein solches verwendet wird, das zwei oder mehr polymerisierbare Doppelbindungen aufweist.
 - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Monomere (b) eine Peroxygruppe, eine Diazogruppe oder eine gegen thermische Zersetzung empfindliche C-C-Doppelbindung als radikalbildende Gruppe enthält.
 - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als erstes Monomeres (b) tert.-Butyl-3-isopropenyl-cumyl-peroxyd und/oder tert.-Butyl-peroxycrotinat verwendet wird.

25

20

- 15 -

- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als dritte Monomere (d) Styrol, Methylmethacrylat- und Acrylnitril verwendet werden.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Monomeres (c) Allylmethacrylat verwendet wird.
 - 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Monomere (c) Styrol, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat verwendet werden.
 - 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der dritten Stufe die Polymerisation bei einem Umsatz von mindestens 15% als Suspensionspolymerisation weiter geführt wird.
 - 13. Kautschukmodifizierte Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem der Verfahrensansprüche 1 bis 12 hergestellt ist und in einer Matrix eingebettete, Domänen bildende Teilchen des Kautschuks (B) enthält.
 - 14. Kautschukmodifizierte Formmasse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukteilchen im Form von Kapseln, Stäbchen, Tropfen, Labyrinthen, Zellen, Knäueln, Schalen, Stäbchenclustern oder Tropfenclustern vorliegen.
 - 15. Kautschukmodifizierte Formmasse nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukteilchen einen Durchmesser von 0,1 bis 20 μm aufweisen.

25

10

15

20

10

- 16. Kautschukmasse, dadurch gekennzeichnet, daß es aus den Monomeren (a), (b), (c),
 - (a) 30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats,
 - (b) 0,05 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren und
 - (c) 0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren, vorzugsweise mit freien Radikalen, polymerisiert wird.
- 17. Kautschukmasse nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (a), (b), (c) wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert vorhanden sind bzw. eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal I Application No PCT/EP 95/04474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F265/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched.	rched		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO8F	rched		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F	rched		
IPC 6 CO8F	rched		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields sear	rched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X EP,A,O 539 988 (WACKER CHEMIE GMBH) 5 May 1993 see claim 1	1-17		
X EP,A,O 206 644 (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 30 December 1986 see claim 1	1		
X FR,A,2 328 004 (IVANCHEV SERGEI) 13 May 1977 see claim 1	1		
FR,A,1 414 172 (KONINKLIJKE INDUSTRIEELE MAATSCHAPPIJ NOURY & VAN DER LANDE N.V.) 7 January 1966 see examples	1		
Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in	annex.		
*Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or			
other means ments, such combination being obvious in the art. 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent fa	to a person skilled		
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search	ch report		
15 March 1996 21.03.96			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 Authorized officer Meulemans, R			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat | Application No PCT/EP 95/04474

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	
EP-A-0539988	05-05-93	DE-A- AU-B- AU-B- CA-A- DE-D- ES-T- JP-A- JP-B- US-A- US-A-	4135984 652676 2739192 2081621 59201537 2069956 6228249 7053710 5384381 5304609	06-05-93 01-09-94 06-05-93 01-05-93 06-04-95 16-05-95 16-08-94 07-06-95 24-01-95 19-04-94
EP-A-0206644	30-12-86	JP-C- JP-B- JP-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A-	1643488 3008644 61287914 1643489 3008645 61287915 4665131	28-02-92 06-02-91 18-12-86 28-02-92 06-02-91 18-12-86 12-05-87
FR-A-2328004	13-05-77	NONE		
FR-A-1414172	07-01-66	BE-A- DE-B- GB-A- NL-A-	654070 1292858 1041088 299793	01-02-65

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal les Aktenzeichen
PCT/EP 95/04474

			PC1/EP 33/044/4				
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 6 C08F265/04							
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK							
	B. RECHERCHIERTE GEBIETE						
Recherchie IPK 6	Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)						
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, s	owert diese unter die re	cherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)							
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht komm	nenden Teile Betr. Anspruch Nr.				
X	EP,A,O 539 988 (WACKER CHEMIE GME 1993 siehe Anspruch 1	BH) 5.Mai	1-17				
X	EP,A,O 206 644 (NIPPON OILS & FAT 30.Dezember 1986 siehe Anspruch 1	rs co LTD)	1				
X	FR,A,2 328 004 (IVANCHEV SERGEI) 13.Mai 1977 siehe Anspruch 1						
A	FR.A.1 414 172 (KONINKLIJKE INDUS MAATSCHAPPIJ NOURY & VAN DER LAND 7.Januar 1966 siehe Beispiele		1				
<u> </u>							
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen							
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlichtung under ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theone angegeben ist "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sein aufgrund dieser Veröffentlichung incht als neu oder auf veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchte berühend betrachtet werden "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchten betrachtet werden "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchten betrachtet werden "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchten betrachtet werden "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchten betrachtet werden "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchten betrachtet werden "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sungsprüchten "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sen der der dem Prioritätstatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sen der dem Prioritätstatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sen der dem Prioritätstatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sen der dem Prioritätstatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sen der dem Prioritätstatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung ve							
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht diese Verbindung für einen Fachmann naheltegend ist "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist							
Datum des A	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 2 1. 03. 96						
Name und P	Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Riswijk Bevollmächtigter Bediensteter						
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Meulema	ns, R				

Internal les Aktenzeichen
PCT/EP 95/04474

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehoren

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veroffentlichung	Mitglied Patenti	er) der amilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0539988 EP-A-0206644	05-05-93 30-12-86	DE-A- AU-B- AU-B- CA-A- DE-D- ES-T- JP-A- JP-B- US-A- US-A- JP-C- JP-B- JP-A-	4135984 652676 2739192 2081621 59201537 2069956 6228249 7053710 5384381 5304609 1643488 3008644 61287914	06-05-93 01-09-94 06-05-93 01-05-93 06-04-95 16-05-95 16-08-94 07-06-95 24-01-95 19-04-94
FR-A-2328004	13-05-77	JP-C- JP-B- JP-A- US-A- KEINE	1643489 3008645 61287915 4665131	28-02-92 06-02-91 18-12-86 12-05-87
FR-A-1414172	07-01-66	BE-A- DE-B- GB-A- NL-A-	654070 1292858 1041088 299793	01-02-65

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6: A62C 13/76

(11) International Publication Number:

WO 97/26944

A1 |

(43) International Publication Date:

31 July 1997 (31.07.97)

(21) International Application Number:

PCT/US97/01025

(22) International Filing Date:

23 January 1997 (23.01.97)

(30) Priority Data:

08/590.411

23 January 1996 (23.01.96)

US

(60) Parent Application or Grant

(63) Related by Continuation US

08/590,411 (CIP)

Filed on

23 January 1996 (23.01.96)

(71) Applicant (for all designated States except US): MIJA INDUSTRIES, INC. [US/US]; Plymouth Industrial Park, 35 Resnik Road, Plymouth, MA 02360 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): MCSHEFFREY, Brendan, T. [US/US]; 35 Highland Avenue, Newton, MA 02160 (US).

(74) Agent: FRENCH, Timothy, A.; Fish & Richardson P.C., 225 Franklin Street, Boston, MA 02110-2804 (US). (81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

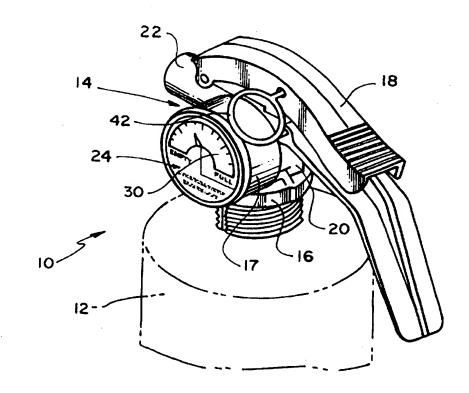
Published

With international search report.

(54) Title: SIGNALLING FIRE EXTINGUISHER

(57) Abstract

A portable fire extinguisher (10) includes a tank (12) defining a volume containing a fire extinguishing material and further defining a tank outlet (16), and a valve assembly (14) mounted at the tank outlet. The valve assembly includes a valve housing (17), a valve (20) disposed relative to the tank outlet for metering release of fire extinguishing material from the volume, a valve trigger (18) mounted for movement of the valve between a first position for containing fire extinguishing material within the volume and a second position for metering release of fire extinguishing material, and a gauge (24) disposed in communication with the volume for display of pressure condition fire extinguishing material within the volume. The portable fire extinguisher further includes an electronic circuit (26) mounted thereupon to issue a signal upon detection of a predetermined condition.



FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

• •					Malawi
AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
AU	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BB		HU	Hungary	NO	Norway
BE	Belgium	1E	Ireland	NZ	New Zealand
BF	Burkina Faso	IT	Italy	PL	Poland
BG	Bulgaria	JP	Japan	PT	Portugal
BJ	Benin	KE	Келуа	RO	Romania
BR	Brazil	KG	Kyrgystan	RU	Russian Federation
BY	Belarus	KP	Democratic People's Republic	SD	Sudan
CA	Canada		of Korea	SE	Sweden
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SG	Singapore
CC	Congo	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CH	Switzerland	LI LI	Liechtenstein	sĸ	Slovakia
CI	Côte d'Ivoire		Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Cameroon	LK		SZ	Swaziland
CN	China	LR	Liberia	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LT	Lithuania	TG	Togo
CZ	Czech Republic	LU	Luxembourg	TJ	Tajikistan
DE	Germany	LV	Latvia	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	мС	Monaco	UA	Ukraine
EE	Estonia	MD	Republic of Moldova	UG	Uganda
ES	Spain	MG	Madagascar	US	United States of America
FI	Finland	ML	Mali	UZ	Uzbekistan
FR	France	MN	Mongolia	VN	Viet Nam
GA	Gabon	MR	Mauritania	VIN.	A KCI TATTI
912					

SIGNALLING FIRE EXTINGUISHER

This invention relates to portable fire

5 extinguishers, e.g. of the type for domestic, office or industrial use.

Background of the Invention

Portable fire extinguishers are provided for use in all manner of environments, typically situated in standby condition in an unobtrusive location selected for reasonably easy access in a fire emergency.

Summary of the Invention

According to one aspect of the invention, a portable fire extinguisher comprises a tank defining a 15 volume containing a fire extinguishing material and further defining a tank outlet, and a valve assembly mounted at the tank outlet, the valve assembly comprising a valve housing, a valve disposed relative to the tank outlet for metering release of the fire extinguishing 20 material from the volume, a valve trigger mounted for movement of the valve between a first position for containing the fire extinguishing material within the volume and a second position for metering release of the fire extinguishing material, a gauge disposed in 25 communication with the volume for display of pressure condition of the fire extinguishing material within the volume, and an electronic circuit mounted to the valve housing and being adapted to issue a signal upon detection of a predetermined condition, the electronic 30 circuit comprising an electroluminescent light panel and the signal comprising a visual signal, the visual signal being issued by illumination of the electroluminescent light panel.

Preferred embodiments of this aspect of the invention may include one or more of the following

- 2 -

additional features. The electronic circuit comprises an rf antenna and rf signal means and the signal comprises an rf signal; preferably the electronic circuit also comprises an rf signal receiver for receiving an rf 5 signal from an external source. The electronic circuit comprises an electronic signal means and the signal comprises an electronic signal; preferably, the electronic circuit comprises an electronic signal receiver for receiving an electronic signal from an The predetermined condition comprises a 10 external source. pressure condition within the tank. Where the predetermined condition within the tank comprises a low pressure condition, the gauge comprises a gauge pointer and a gauge scale, the gauge pointer being moveable 15 relative to the gauge scale for indication of pressure, the circuit comprising the gauge pointer and a contact disposed in a region selected for interengagement of the contact and the gauge pointer as the tank approaches a predetermined low pressure condition. Where the 20 predetermined condition within the tank comprises a high pressure condition, the gauge comprises a gauge pointer and a gauge scale, the gauge pointer being moveable relative to the gauge scale for indication of pressure, the circuit comprising the gauge pointer and a contact 25 disposed in a region selected for interengagement of the contact and the gauge pointer as the tank approaches a predetermined high pressure condition. The predetermined condition comprises dislodgement of the portable fire extinguisher from an external support bracket. 30 signal comprises an audio signal, e.g. a recorded instructional message. Where the predetermined condition comprises an external condition, the electronic circuit comprises a detector of the predetermined external condition, the detector being adapted to actuate issue of 35 the signal upon detection of the predetermined external

- 3 -

condition, e.g. smoke, lack of light, a signal from an external electronic circuit, e.g. lack of external power. Where the predetermined condition comprises an internal condition, the electronic circuit comprises a detector of the predetermined internal condition, the detector being adapted to actuate issue of the signal upon detection of the predetermined internal condition, e.g. low battery power. The detector comprises a timer and the predetermined internal condition is lack of inspection reset.

According to another aspect of the invention, a portable fire extinguisher comprises a tank defining a volume containing a fire extinguishing material and further defining a tank outlet, and a valve assembly 15 mounted at the tank outlet, the valve assembly comprising a valve housing, a valve disposed relative to the tank outlet for metering release of the fire extinguishing material from the volume, a valve trigger mounted for movement of the valve between a first position for 20 containing the fire extinguishing material within the volume and a second position for metering release of the fire extinguishing material, and a gauge disposed in communication with the volume for display of pressure condition of the fire extinguishing material within the 25 volume, the portable fire extinguisher further comprising an electronic circuit mounted thereupon and being adapted to issue a signal upon detection of a predetermined external condition, the electronic circuit comprising a detector of the predetermined external condition and the 30 detector being adapted to actuate issue of the signal upon detection of the predetermined external condition, the predetermined external condition being lack of light.

These and other features and advantages of the invention will be apparent from the following description of a presently preferred embodiment, and from the claims.

- 4 -

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a perspective view of a signalling fire extinguisher of the invention;

Fig. 2 is a front elevational view of the valve 5 assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1;

Fig. 3 is a rear elevational view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1;

Fig. 4 is a side elevational view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1; 10 and

Fig. 5 is a top plan view of the valve assembly of the signalling fire extinguisher of Fig. 1.

Fig. 6 is another front elevational view of the valve assembly, similar to Fig. 2, the valve assembly housing being shown with the gauge removed to reveal the electronic circuit disposed therewithin.

Fig. 7 is a circuit diagram of one embodiment of an electronic circuit for a signalling fire extinguisher of the invention.

20 Fig. 8 is a similar circuit diagram of another embodiment of an electronic circuit for a signalling fire extinguisher of the invention.

Description of the Preferred Embodiments

Referring to Figs. 1-6, a portable fire

25 extinguisher 10 of the invention consists of a tank 12
 (shown in dashed lines) containing a fire extinguishing
 material, e.g. water, dry chemical or gas, and a valve
 assembly 14 mounted to releasably secure a tank opening
 16. The valve assembly includes a body 17, e.g. an

30 integral body formed of molded plastic, a trigger
 mechanism 18 for opening a valve 20 for release of fire
 extinguishing material, typically through a nozzle 22
 (and, optionally, hose 23, Fig. 2) provided to direct the
 released material in a desired direction, e.g. at the

35 base of a flame. The valve assembly further includes a

gauge 24, e.g. a Bourdon coiled tubing gauge of a type manufactured by MIJA Industries, Inc., of Plymouth, Massachusetts, to provide indication of the status of the fire extinguishing materials within the tank 12.

According to one embodiment of the present invention, the valve assembly 14 further includes an electronic circuit on circuit board 26 (Fig. 6) mounted to the valve assembly, beneath gauge 24, and powered, e.g., by a watch battery or the like disposed within compartment 28 (Fig. 3), also defined by the valve assembly. In the embodiment shown, the circuit further includes an electroluminescent light panel 30 mounted upon the face 25 of the valve gauge 24.

Referring also to Fig. 7, in a preferred

15 embodiment of the invention, the electronic circuit 32 includes the valve gauge pointer 34 and a contact 36 located in a region upon the gauge face 25 selected for interengagement of the contact and the gauge pointer, e.g. when the contents of the tank are at a low pressure condition. Interengagement of the gauge pointer and contact completes the circuit to illuminate the light panel 30, thereby to generate a visual signal to passersby, warning of the low pressure condition of the extinguisher.

Other embodiments of the invention are within the following claims. For example, referring to Fig. 8, an electronic circuit 32' may include a flashing unit 46 for intermittent illumination of the light panel, thereby to better attract the attention of passersby, and also to conserve battery life.

The electronic circuit 32' may additionally or instead include a contact 40 located in a region selected for interengagement of the contact 40 and the gauge

- 6 -

pointer 34 when the contents of the tank 12 are at a high or overcharged pressure condition.

The electronic circuit 32 may include an audio signalling device 48 for emitting, e.g., a beeping sound, instead of or in addition to the visual signal. The audio signal device may be triggered when the fire extinguisher is placed in use, e.g. upon removal of the pull pin 42 (Fig. 1) securing the trigger, or by removal of the extinguisher from a wall hanger 50 (Fig. 4), thereby to trip a sensor, e.g. a pressure or proximity switch 52 mounted in a bracket arm 51 (Fig. 4) of the valve housing 17. The audio signal may consist of a recorded information message, e.g. instructions for use of the fire extinguisher including the type of fire for which use is appropriate, e.g. papers, electrical, liquid, all types.

The electronic circuit 32 may include a battery condition sensor 50 to actuate the visual and/or the audio signal when a low battery condition is detected.

The electronic circuit 32 may also include a light sensor 52, e.g. of ambient light conditions, to actuate illumination of the light panel 30 in low or no light conditions, e.g. to signal the location of the extinguisher 10 at night or upon loss of power to external lighting.

The light sensor 52 of electronic circuit 32 may also be equipped to sense other local conditions, e.g. smoke detector or fire, to actuate illumination of the light panel 30 and/or audio signal device 48 when smoke or other indications of a fire are sensed, e.g. to signal the location of the extinguisher 10 when visibility is low.

The electronic circuit 32 may include a timer 54 set to actuate the visual and/or the audio signal after a

- 7 -

predetermined period of time, e.g. the recommended period between inspections, unless the timer is reset.

The electronic circuit 32 may be responsive to a signal from an external source, e.g. a system of smoke detectors, a fire extinguisher or suppression system, or the like, e.g. via a detachable signal wire 44 (Fig. 4) and/or via an internal rf antenna 46 (Fig. 4), to actuate the visual and/or the audio signal.

The electronic circuit 32 may also include an encoded identification specific to each fire extinguisher for receiving and dispatching signals or messages, e.g. of extinguisher condition or local status, via the detachable signal wire 44 and/or the internal rf antenna 46, identifiable as relating to that extinguisher, to a central station and/or to other elements of a home or facility security system.

What is claimed is:

- 8 -

A portable fire extinguisher comprising:
 a tank defining a volume containing a fire
 extinguishing material and further defining a tank
 outlet, and

a valve assembly mounted at said tank outlet, said valve assembly comprising

a valve housing,

a valve disposed relative to said tank outlet for metering release of the fire extinguishing material 10 from said volume,

a valve trigger mounted for movement of said valve between a first position for containing the fire extinguishing material within said volume and a second position for metering release of the fire extinguishing 15 material.

a gauge disposed in communication with said volume for display of pressure condition of the fire extinguishing material within said volume, and

an electronic circuit mounted to said valve
housing and being adapted to issue a signal upon
detection of a predetermined condition, said electronic
circuit comprising an electroluminescent light panel and
said signal comprising a visual signal, said visual
signal being issued by illumination of said
electroluminescent light panel.

- 2. The portable fire extinguisher of claim 1, wherein said electronic circuit comprises an rf antenna and rf signal means and said signal comprises an rf signal.
- 3. The portable fire extinguisher of claim 2, wherein said electronic circuit comprises an rf signal receiver for receiving an rf signal from an external source.

- 9 -

- 4. The portable fire extinguisher of claim 1, wherein said electronic circuit comprises an electronic signal means and said signal comprises an electronic signal.
- 5. The portable fire extinguisher of claim 4, wherein said electronic circuit comprises an electronic signal receiver for receiving an electronic signal from an external source.
- 6. The portable fire extinguisher of claim 2,
 wherein said electronic circuit comprises an electronic
 signal means and said signal comprises an electronic
 signal.
- 7. The portable fire extinguisher of claim 6, wherein said electronic circuit comprises an electronic 15 signal receiver for receiving an electronic signal from an external source.
 - 8. The portable fire extinguisher of claim 1, 2, 4 or 6, wherein said predetermined condition comprises a pressure condition within said tank.
- 9. The portable fire extinguisher of claim 8, wherein said predetermined condition within said tank comprises a low pressure condition, said gauge comprising a gauge pointer and a gauge scale, said gauge pointer being moveable relative to said gauge scale for
- indication of pressure, said circuit comprising said gauge pointer and a contact disposed in a region selected for interengagement of said contact and said gauge pointer as said tank approaches a predetermined low pressure condition.

- 10 -

wherein said predetermined condition within said tank comprises a high pressure condition, said gauge comprising a gauge pointer and a gauge scale, said gauge pointer being moveable relative to said gauge scale for indication of pressure, said circuit comprising said gauge pointer and a contact disposed in a region selected for interengagement of said contact and said gauge pointer as said tank approaches a predetermined high pressure condition.

- 11. The portable fire extinguisher of claim 1, 2 4 or 6, wherein said predetermined condition comprises dislodgement of said portable fire extinguisher from an external support bracket.
- 15 12. The portable fire extinguisher of claim 1, 2, 4 or 6, wherein said signal comprises an audio signal.
 - 13. The portable fire extinguisher of claim 12, wherein said audio signal comprises a recorded instructional message.
- 20 14. The portable fire extinguisher of any one of claims 1-7, wherein said predetermined condition comprises an external condition, and said electronic circuit comprises a detector of said predetermined external condition, said detector being adapted to actuate issue of said signal upon detection of said predetermined external condition.
 - 15. The portable fire extinguisher of claim 14, wherein said predetermined external condition is smoke.

- 11 -

- 16. The portable fire extinguisher of claim 14, wherein said predetermined external condition is lack of light.
- 17. The portable fire extinguisher of claim 14, 5 wherein said predetermined external condition is a signal from an external electronic circuit.
 - 18. The portable fire extinguisher of claim 17, wherein said predetermined external condition is lack of external power.
- 19. The portable fire extinguisher of any one of claims 1-7, wherein said predetermined condition comprises an internal condition and said electronic circuit comprises a detector of said predetermined internal condition, said detector being adapted to actuate issue of said signal upon detection of said predetermined internal condition.
 - 20. The portable fire extinguisher of claim 19, wherein said predetermined internal condition is low battery power.
- 21. The portable fire extinguisher of claim 19, wherein said detector comprises a timer and said predetermined internal condition is lack of inspection reset.
- 22. A portable fire extinguisher comprising:
 a tank defining a volume containing a fire
 extinguishing material and further defining a tank
 outlet, and
 - a valve assembly mounted at said tank outlet, said valve assembly comprising

- 12 -

a valve housing,

5

a valve disposed relative to said tank outlet for metering release of the fire extinguishing material from said volume,

a valve trigger mounted for movement of said valve between a first position for containing the fire extinguishing material within said volume and a second position for metering release of the fire extinguishing material, and

a gauge disposed in communication with said volume for display of pressure condition of the fire extinguishing material within said volume,

said portable fire extinguisher further comprising an electronic circuit mounted thereupon and being adapted to issue a signal upon detection of a predetermined external condition, said electronic circuit comprising a detector of said predetermined external condition and said detector being adapted to actuate issue of said signal upon detection of said predetermined external condition, said predetermined external condition being lack of light.

1/5

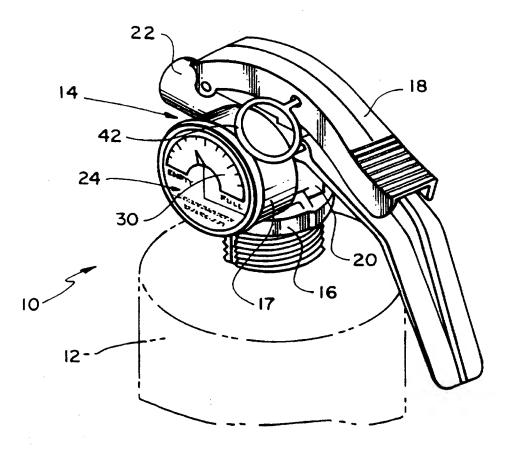
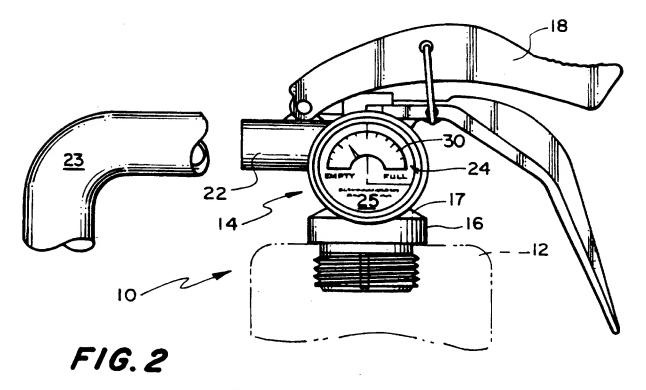
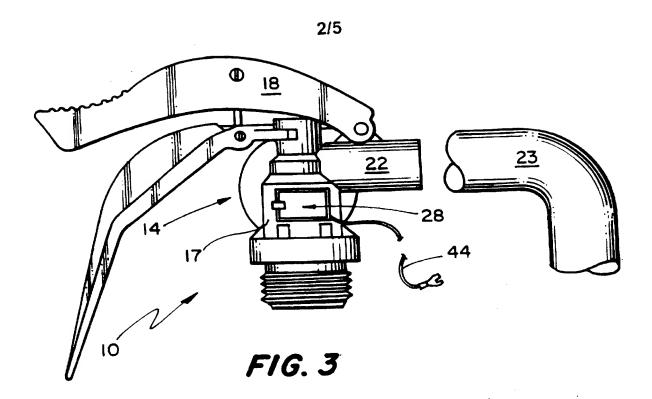


FIG. 1



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



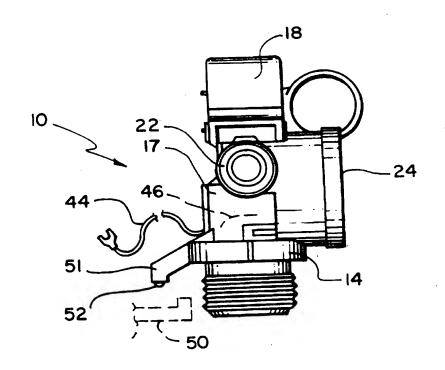
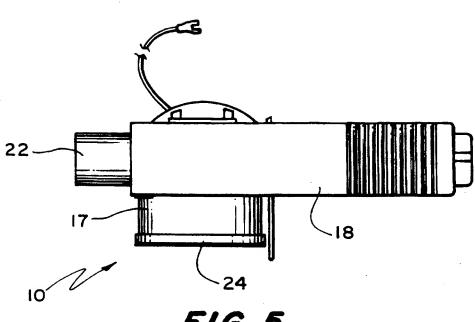


FIG. 4





F1G. 5

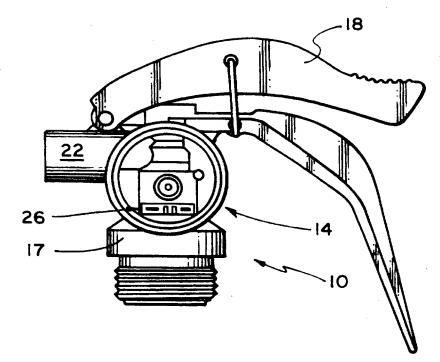
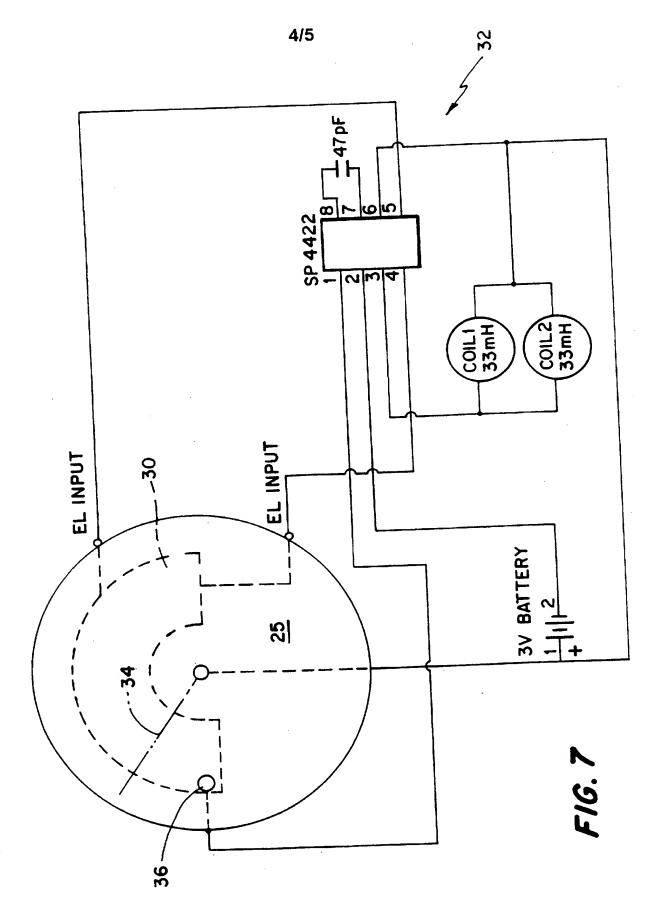
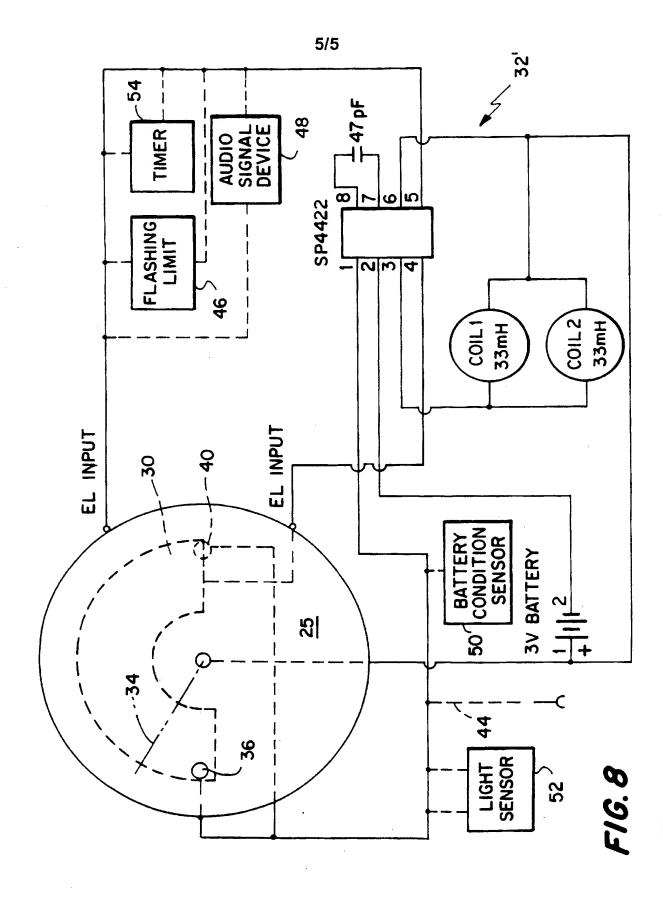


FIG. 6





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US97/01025

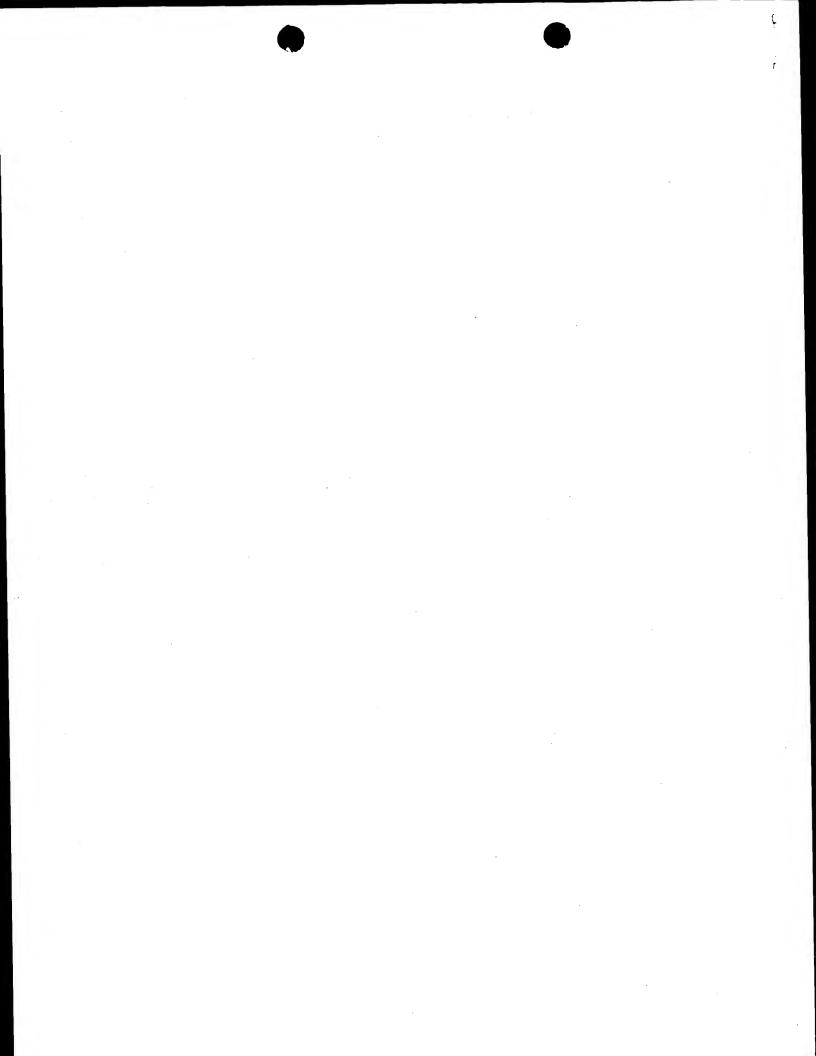
	CIEICATION OF SURIECT MATTER					
	SIFICATION OF SUBJECT MATTER					
US CL 169/75: 340/600 626 688, 693: 116/DIG35						
According to	International Patent Classification (IPC) or to both nat	ional clas	sification and IPC			
B. FIELI	DS SEARCHED					
	cumentation searched (classification system followed b					
	69/23, 30, 75; 340/600, 614, 626, 688, 693, 815.45;					
Documentation	on searched other than minimum documentation to the ex	xtent that	such documents are included	in the fields searched		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	e of data	base and, where practicable,	scarch terms used)		
C. DOC	UMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appr	ropriate,	of the recevant passages	Relevant to claim No.		
×	FR 2,676,931 A (SIMON-BERIL) Of See entire document.	1, 4, 5, 8-15, 19-21				
Y		2, 3, 6, 7; 17, 18				
Y 	US 4,418,336 A (TAYLOR) 29 NO See entire document.	1, 4, 5, 8-12, 14; 2, 3, 6, 7; 13; 17-20				
				16, 22		
X Furt	her documents are listed in the continuation of Box C.		See patent family annex.			
• \$	pecial categories of cited documents: ocument defining the general state of the art which is not considered	-т-	later document published after the is date and not in conflict with the appl principle or theory underlying the is	ication but cited to understand the		
to be of particular relevance "X" document of particular releva				the claimed invention cannot be dered to involve an inventive step		
c	the claimed invention cannot be ve step when the document is uch documents, such combination					
document reterring to all that decreases being obvious to a person skilled in the art						
	ocument published prior to the international filing date but later than be priority date claimed	.&.	mailing of the international s			
· I	e actual completion of the international search		1 MAR 1997	_1		
Commiss Box PCT Washingt	on, D.C. 20231	Authorized officer ANDREW C. PIKE Telephone No. (703) 308-3423				
Facsimile Form PCT	No. (703) 305-3230 /ISA/210 (second sheet)(July 1992)*	1 C CPARC				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

)

International application No. PCT/US97/01025

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	more appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N
Y A	US 3,153,567 A (CHIMENTO) 06 OCTOBER 1992 See entire document.	1, 4, 5, 8-10, 12 14, 15; 2, 3, 6, 7; 13; 17-20
		16, 22
Y	US 5,357,242 A (MORGANO ET AL.) 18 OCTOBER 1994 See entire document.	1, 4, 5, 8-12, 14 15; 2, 3, 6, 7; 13; 17-20
(US 4,531,114 A (TOPOL ET AL.) 23 JULY 1985 See entire document.	2, 3, 6, 7
<i>(</i>	US 5,460,228 A (BUTLER) 24 OCTOBER 1995 See entire document.	13
(US 4,419,658 A (JAROSZ ET AL.) 06 DECEMBER 1983 See entire document.	17-20





ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02

(11) Numéro de publication internationale:

WO 99/62975

(43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR99/01272

(22) Date de dépôt international:

31 mai 1999 (31.05.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/06940

3 juin 1998 (03.06.98)

FR

A1

- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).
- (74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.



- (54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR
- (54) Titre: POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

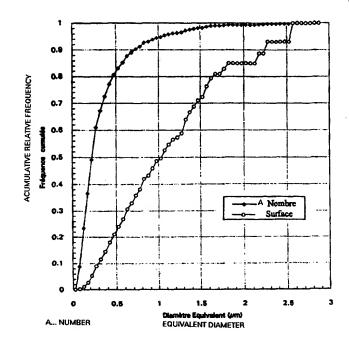
(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that [Fsfr x (SFR)]: [FAMO x (AMO)] ranges from 0.05 to 1, Ffsr and Famo representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and (SFR) and (AMO) representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que [Fsfr x (SFR)]: [Famo x (AMO)] va de 0,05 à 1, Fsfr et Famo représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et (SFR) et (AMO) représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1
Histogrammes on Numbre et en Surface 2D. exemple 1



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL AM AT AU AZ BA	Albanie Arménie Autriche Australie Azerbaĭdjan Bosnie-Herzégovinc	ES FI FR GA GB GE	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Géorgie	LS LT LU LV MC MD MG	Lesotho Lituanie Luxembourg Lettonie Monaco République de Moldova Madagascar	SI SK SN SZ TD TG TJ	Slovénie Slovaquie Sénégal Swaziland Tchad Togo Tadjikistan
BE BF BG BJ BR BY CA CF CG CH CI CM CN CU CZ DE DK EE	Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin Brésil Bélarus Canada République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Chine Cuba République tchèque Allemagne Danemark Estonie	GR HU IE IL IS IT JP KE KG KP KR LC LI LK LR	Grèce Hongrie Irlande Israël Islande Italie Japon Kenya Kirghizistan République populaire démocratique de Corée République de Corée Kazakstan Sainte-Lucie Liechtenstein Sri Lanka Libéria	ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	de Macédoine Mali Mongolic Mauritanie Malawi Mexique Niger Pays-Bas Norvège Nouvelle-Zélande Pologne Portugal Roumanie Fédération de Russie Soudan Suède Singapour	TR TT UA UG US UZ VN YU ZW	Turquie Trinité-et-Tobago Ukraine Ouganda Etats-Unis d'Amérique Ouzbékistan Viet Nam Yougoslavie Zimbabwe

POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.

5

15

25

30

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de 10 caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de 20 polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'està-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si F_{AMO} représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

$$F_{SFR} \times (SFR)$$
 < 1, $F_{AMO} \times (AMO)$

et de préférence :

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité FSFR est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

10

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité FSFR est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

15

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 représentent des radicaux alkyle et n représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité F_{AMO} est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité F_{AMO} est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :

10

20

PCT/FR99/01272

car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O.

Grâce à l'utilisation d'un rapport [FSFR x (SFR)] / [FAMO x (AMO)] particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule
 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,
- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbés, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère
 vinylaromatique,
 - la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentrique ment par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,
- la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique.

PCT/FR99/01272

25

30

Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des tests comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus élevé qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x FAMO sur la quantité

molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à 2.10-4, voire supérieur à 4.10-4, voire supérieur à 6.10-4, peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

15

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition 20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même 25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de 30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé 35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-àdire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.

WO 99/62975 PCT/FR99/01272

6

Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 5 0,1 à 1 μ m,
 - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules,
 10 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μm.

Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

- \bullet 0,1 à 1 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - + 1 à 1,6 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- * supérieur à 1,6 μ m : plus de 95 % des particules ont la 20 morphologie salami.

Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

- 0,1 à 1 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- 1 à 1,6 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - + supérieur à 1,6 μm : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

Les compositions "choc" peuvent notamment servir à la réalisation d'articles moulés par injection dans le domaine de l'audio-vidéo (coffrets de téléviseurs ou de magnétoscopes) ou de la bureautique (coffrets d'ordinateurs, d'imprimantes ou de télécopieurs). Pour ces réalisations, il est nécessaire de pouvoir disposer de compositions présentant à la fois une fluidité élevée (pour faciliter l'injection), une résistance aux chocs élevés et une température vicat élevée (pour améliorer la tenue à chaud, c'est-à-dire limiter les déformations dues à la chaleur). L'invention permet l'obtention de compositions présentant ces combinaisons de propriétés.

Le procédé selon l'invention peut également mener à une de composition dont les nodules caoutchouc se présentent essentiellement sous la forme de capsules. Une telle composition (ci-après appelée composition "brillante") présente une forte brillance et est 5 généralement essentiellement monomodale. Une telle composition peut être obtenue en exerçant un fort greffage lors de la polymérisation et en utilisant un caoutchouc de suffisamment faible viscosité. Il est également important de prendre garde à ce que l'agitation lors de la polymérisation exerce un cisaillement suffisant pour que la morphologie capsule soit 10 obtenue. Une telle composition "brillante" est telle que dans une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.

Les compositions "brillantes" présentent également une bonne transparence, ce qui se traduit par de faibles valeurs de Haze. De très faibles valeurs de Haze peuvent être obtenues malgré l'utilisation d'homopolybutadiène alors que dans l'art antérieur, on utilise généralement comme caoutchouc un copolymère styrène-butadiène pour faire baisser le Haze. Le cas échéant, afin encore d'améliorer la transparence, il est possible de mélanger ces compositions "brillantes" à du polystyrène cristal. Ces compositions brillantes, alliées ou non à du polystyrène cristal trouvent notamment une utilisation dans le domaine de l'emballage pour la réalisation par thermoformage de pots, gobelets, barquettes dont l'épaisseur moyenne de la paroi est généralement comprise entre 25 et 750 microns et plus particulièrement entre 50 et 250 microns.

Dans tous les cas, notamment dans celui des compositions "choc" et "brillante", la composition finale comprend une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement générateur d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver essentiellement sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un groupement générateur de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement générateur de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur

WO 99/62975 PCT/FR99/01272

la dite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

Du fait de la présence d'un radical libre stable et/ou groupement générateur d'un radical libre stable, la composition finale présente une résistance améliorée à la dépolymérisation à chaud et aux ultraviolets.

De plus, grâce à la possibilité d'utiliser de fortes quantités d'amorceur de polymérisation, notamment de la famille des peroxydes, le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique est amélioré, ce qui a pour effet de diminuer, pour une température donnée, le retrait du matériau. Cette amélioration engendre une diminution de la vitesse de combustion du matériau, ce qui est un avantage appréciable, notamment dans le domaine de l'audio-vidéo ou de la bureautique.

Le caoutchouc peut par exemple présenter une viscosité allant de 15 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

15

35

Le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente généralement une masse moléculaire moyenne en poids (Mw), exprimée en g/mole, allant de 110 000 à 350 000, et de préférence de 150 000 à 300 000, et présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), exprimée en g/mole, allant de 50 000 à 250 000, et de préférence de 70 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "choc", c'est-à-dire comprenant à la fois partiellement des nodules à la morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement des nodules à la morphologie oignon et/ou capsule, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 60 à 300 mPa.s mesurée à 25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "choc", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 175 000 à 350 000 et de manière encore préférée de 200 000 à 300 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre, allant de 70 000 à 250 000 et manière encore préférée de 90 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "brillante", c'est-à-dire dont l'essentiel des nodules se présentent sous la forme de capsules, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 15 à 60 mPa.s mesurée à

25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "brillante", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 110 000 à 200 000, et de préférence, allant de 150 000 à 200 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000 et de manière encore préférée de 70 000 à 150 000.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme 10 les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire 15 qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de 20 groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est 25 suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire

comprenant le groupement $= N-O^{\bullet}$. On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:

10

dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)₂, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de

15

20

25

groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)2 ou -SO3H.

En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy, PROXYL, le généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO, le 4-hydroxy-2,2,6,6tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4-TEMPO, ou le bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

Dans le cadre de la présente demande, le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc comme ce serait le cas avec un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable.

L'amorceur est un amorceur de polymérisation radicalaire pouvant 30 être choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals. Des amorceurs particulièrement adaptés sont les suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
- 35 peroxyde de dicumyle,
 - peroxyde de ditertiobutyle,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,

25

- tertiobutylperoxyacétate,
- peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
- perbenzoate de tertiobutyle,
- éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle.
- bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
- bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
- bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
- 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.

Les amorceurs générant au moins un radical tertiobutyloxy, c'est-10 à-dire (CH₃)₃—C—O' sont plus particulièrement adaptés.

12

Il est préférable de choisir un amorceur générant des radicaux ayant la tendance la plus faible possible à former un adduit avec le radical libre stable, lesdits radicaux présentant en outre le plus fort possible potentiel de greffage sur le caoutchouc par arrachement d'atomes 15 d'hydrogène dudit caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, lе méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, 20 l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.

Le caoutchouc est un élastomère habituellement utilisé pour conférer des propriétés chocs aux polymères vinylaromatiques. Le caoutchouc peut être un polydiène conjugué tel que le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber"). Le 30 caoutchouc peut comprendre moins de 10 %, et de manière préférée % moins de 5 en poids d'unité polymérisée de vinylaromatique. Le caoutchouc peut ne pas comprendre de monomère vinylaromatique en tant qu'unité de polymérisation comme c'est le cas pour les copolymères à bloc styrène-butadiène. Le caoutchouc peut donc 35 être un homopolybutadiène. Le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et

WO 99/62975 PCT/FR99/01272

13

• 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinylaromatique(s), comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymérisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

Après le phénomène dit d'inversion de phase, c'est-à-dire de formation des particules, il est possible d'ajouter un amorceur de polymérisation identique ou différent de celui présent en début de polymérisation, de façon à augmenter la vitesse de polymérisation. Les quantités d'amorceur ajoutés après inversion de phase ne sont pas à prendre en compte pour le calcul du rapport [FSFR x (SFR)] / [FAMO x (AMO)] dont il est question dans la présente demande.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la matrice en polymère vinylaromatique va de 90 000 à 250 000, et de préférence de 100 000 à 200 000. Généralement, la polymolécularité Mw/Mn de la matrice va de 2,2 à 3,5 et plus particulièrement de 2,3 à 3.

Dans le cas d'une composition "choc", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 90 000 à 200 000 et de préférence de 100 000 à 150 000, par exemple de 110 000 à 130 000.

25

Dans le cas d'une composition "brillante", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 130 000 à 250 000, par exemple de 150 000 à 200 000.

On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituel à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.

WO 99/62975 PCT/FR99/01272

Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

14

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le 5 milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des nodules de caoutchouc soit uniforme.

La polymérisation peut être menée en discontinu (batch). La polymérisation peut également être menée en continu, et dans ce cas, de préférence de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston ("plug flow reactor" en anglais). Si la polymérisation est menée en continu de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur agité ("continuously stirred tank reactor" ou "CSTR" en anglais), alors, de préférence, la polymérisation a déjà commencé dans au moins un autre réacteur avant l'entrée dans ledit réacteur agité d'inversion de phase.

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple

WO 99/62975

10

20

25

30

jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de caoutchouc.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement à une température allant de 80 à 140°C, par exemple entre 90 et 130°C.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que $T_{\frac{1}{2}}$ - 20°C <T< $T_{\frac{1}{2}}$ + 20°C

et de préférence telle que T $\frac{1}{12}$ - 10 °C < T < T $\frac{1}{12}$ + 10 °C, dans lesquelles T_{1/2} représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est 15 décomposé en une heure. L'essentiel de la polymérisation peut être réalisé dans les domaines de température qui viennent d'être donnés.

L'amorceur de polymérisation peut par exemple être présent de façon à ce que le rapport molaire de (AMO) x FAMO sur la quantité de monomère vinylaromatique aille de 1.10⁻⁵ à 1.10⁻².

Le radical libre stable est de préférence présent de façon à ce que

$$(SFR) \times F_{SFR}$$

0,1 < _____ < 10

dans laquelle (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc.

Le procédé de polymérisation selon l'invention permet l'obtention de compositions "choc" présentant à la fois une fluidité élevée (fort MI5), une résistance aux chocs élevée et un point vicat élevé. Il est généralement très difficile d'obtenir de fortes valeurs pour ces trois propriétés en même temps.

Pour augmenter la fluidité, il convient de diminuer la masse moléculaire du polymère vinylaromatique, ce qui peut se faire en augmentant la température de polymérisation et en diminuant la durée de polymérisation, et/ou en augmentant la concentration en agent de transfert de chaîne (comme les mercaptans tels le n-dodécylmercaptan ou 35 le tertio-dodécylmercaptan) dans le milieu de polymérisation de préférence après l'inversion de phase. Dans le cadre du procédé selon l'invention, il est possible, par les moyens qui viennent d'être dits, d'obtenir une composition "choc" présentant un indice de fluidité MI₅ (210°C sous 5

30

kg) supérieur à 15, tout en conservant une température vicat 1 kg supérieure à 94, voire supérieure à 94,5 et une résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé supérieure à 8, voire supérieure à 9.

Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été 5 utilisées:

- indice de fluidité MI 5 (à 210°C sous 5 kg): norme ISO 1133 H,
- résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé: norme ISO 180/1A,
- Température Vicat 1 kg : norme ISO 306A50,
- Brillance : elle est mesurée sur des chistolles de 60 mm de 10 diamètre, par détermination de la lumière réfléchie lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons lumineux sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D523. L'appareil de mesure utilisé est le Micro-Tri-Gloss BYK GARDNER GLØ1.

Haze : il est mesuré sur un film d'épaisseur 300 microns environ 15 obtenu par compression à chaud d'une chistolle injectée de 60 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est mesuré à l'aide du Spectrocolorimètre BYK GARDNER, selon la norme ASTM D 1003.

- morphologie : microscopie électronique à balayage sur coupes traitées au tétraoxyde d'osmium.

Dans le tableau 2, on a indiqué les morphologies obtenus pour les exemples dans trois domaines de taille de diamètre équivalent (0,1 à 1 μ m ; 1 à 1,6 μ m ; supérieur à 1,6 μ m). Dans chaque domaine de taille, si une seule morphologie est indiquée, cela signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules 25 correspondant à ce domaine, présentent la morphologie indiquée. Dans chaque domaine de taille, si plusieurs morphologies sont indiquées, l'une d'elle est soulignée, ce qui signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie soulignée.

La distribution des tailles des particules a été déterminée de la façon décrite ci-après.

De 15 à 20 clichés sont réalisés pour chaque produit analysé. Ces clichés sont pris de manière aléatoire dans des coupes minces. Le grandissement est choisi en fonction de la taille des plus gros objets, qui 35 ne doivent en aucun cas excéder 1/9 de la surface totale du champ.

Le grandissement est choisi de façon à ce que les deux critères suivants soient vérifiés :

1. la plus grosse des particules n'occupe pas plus de 1/9 de la surface de l'image, et

2. chaque particule occupe une surface d'au moins 5 pixels.

Pour certains échantillons, ces deux critères ne peuvent pas être 5 réunis avec un seul agrandissement. Dans ce cas, deux séries de grandissements différents sont réalisés.

Les images issues de la microscopie électronique sont digitalisées (pour obtenir une représentation numérique de 512 x 512 pixels codant chacun 256 niveaux de gris) puis binarisées de façon à ce que l'image ne comporte plus que des points ayant la valeur 1 ou 0, par une double opération, tout d'abord de gradient morphologique, suivie d'une transformation en chapeau haut de forme taille 2 (voir à ce sujet Jean SERRA, "Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1, Academic Press 1982).

L'image binaire est ensuite restaurée manuellement (fermeture des contours, déconnexion d'objets, élimination des artefacts) de façon à faire disparaître les artefacts comme les traces dues à la coupe, les fissures dans le matériau ou les accolements de nodules.

15

Lorsque deux grandissements ont été nécessaires, la série de clichés réalisée au plus faible grandissement subit une opération d'extraction : les gros nodules sont sélectionnés, et extraits pour se retrouver seuls dans l'image finale. Ces images servent de base à la mesure de leur taille. Le vide laissé par la suppression des nodules non sélectionnés sera ensuite virtuellement comblé en utilisant la granulométrie déterminée par l'analyse de la série réalisée à fort grandissement (voir procédure de réconciliation des données, ci-dessous).

Les images binaires sont ensuite analysées par un module de mesure. On utilise en général de 15 à 20 images d'un même échantillon pour obtenir une statistique représentative. En comptant simplement le nombre de pixels ayant la valeur 1 dans les images, et en rapportant ce nombre au nombre total de pixels des images, on estime le pourcentage surfacique occupé par les sections de nodules (objets) dans la matrice (fond). On mesure la surface de chacun des objets individuels de l'image, et cette surface permet de calculer le diamètre équivalent. La notion de diamètre équivalent permet de s'affranchir de la forme de l'objet : le Déquivalent est le diamètre d'un disque qui aurait la même surface que l'objet mesuré. Seuls les objets complets sont pris en compte (on élimine

les nodules partiellement visibles, c'est-à-dire coupés par les bords de l'image).

Un histogramme Fréquence $n_i = f$ (diamètre équivalent $D_{eq}i$) est constitué, après une correction statistique des effets de bords dite de 5 MILES & LANTUEJOULS (voir à ce sujet : Michel COSTER & Jean-Louis CHERMANT, "Précis d'Analyse d'Images", Presses du CNRS, 1989).

Les paramètres moyens caractéristiques de la population peuvent être évalués à partir d'une représentation cumulée en nombre :

$$i = k$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_{i}$$

$$Fk = \frac{i = 1}{N_{T}} = f(D_{eq})$$

20 Fk étant la fréquence des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deqk,

N_T étant le nombre total de nodules,

ni étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deqi,

i étant l'indice permettant de distinguer les classes de taille, imax étant le nombre total de classes de l'histogramme (nombre de valeurs différentes de Deq).

Une représentation cumulée en surface

i = k $\sum S_{i}$ i = 1 $FS_{k} = \frac{i = 1}{S_{T}} = f(D_{eq})$ 35

$$avec \ S_i = n_i - \frac{\pi.(D_{eq})^2}{4} \quad i = imax$$

$$et \ S_T = \sum S_i$$

$$i = 1$$

FSk étant la fréquence en surface des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deq_k,

S_T étant la surface totale occupée par les nodules pris en compte (non coupés par les bords de l'image),

 n_i étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deq_i ,

S_i étant la surface occupée par les nodules appartenant à la classe de taille définie par Deq_i,

est bien adaptée pour faire apparaître une bimodalité de la population. En effet, la distribution des tailles de particule peut être considérée comme étant bimodale si cette représentation cumulée présente un point d'inflexion.

Lorsque deux grandissements doivent être utilisés pour caractériser

les populations nodulaires étalées, une procédure de raccordement des
deux jeux de données issus de l'analyse séparée de chaque grandissement
[liste des diamètres équivalents] est employée (réconciliation des
données). Ce raccordement utilise le rapport des surfaces explorées dans
les coupes pour normaliser les deux populations : en prenant comme base
la surface explorée pour la détermination de la granulométrie des gros
nodules (cumul des surfaces des champs explorées à faible
grandissement), la granulométrie des petits nodules [fort grandissement]
est utilisée pour reconstituer une population homogène. Le coefficient de
proportionnalité entre les deux populations est donné par le rapport
suivant :

$$Q = \frac{S_1 - S_{\text{nodules}}}{S_0}$$

30 où S₀ et S₁ sont respectivement les surfaces explorées dans la coupe en fort grandissement et en faible grandissement, et S_{nodules} est la surface occupée par les sections de nodules dans la série de clichés réalisés à faible grandissement. Ce rapport Q est utilisé pour multiplier le nombre d'occurrence des diamètres équivalents déterminés par l'analyse de la série de clichés réalisés à fort grandissement.

Le raccordement des histogrammes ainsi normalisés est effectué en choisissant un seuil de coupure entre les deux jeux de données. Ce seuil

PCT/FR99/01272

est choisi de manière interactive dans la zone de recouvrement des histogrammes.

La population résultante est soumise, après normalisation, aux mêmes calculs que précédemment.

EXEMPLE 1 (comparatif)

5

Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à la température ambiante, 9470 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 220 g d'une huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par 10 la société ESSO, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076 commercialisé par la société CIBA et 640 g d'un homopolybutadiène de marque Buna CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, ce caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité Mooney ML 15 (1+4) å 100°C de 46 et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène à 25°C de 145 mPa.s. On porte l'agitation à 80 tours par minute. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,9 g de carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle (soit 1,235.10-2 moles) dilué à 75 % en poids dans un hydrocarbure, commercialisé par la société 20 LUPEROX sous la marque Luperox TBIC-M75. La solution est portée à 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue pendant 1h30 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivie grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. Après inversion de phase, l'agitation est diminuée de 80 à 40 tours/min. Après environ 60 % de taux de solide, le contenu du réacteur est transféré dans un surchauffeur à 230°C afin de réticuler l'élastomère (temps de passage : 10 minutes environ) puis dans un dévolatiliseur à 230°C sous un vide de l'ordre de 50 mbar afin d'éliminer l'éthylbenzène et le styrène résiduel. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 1 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 2

25

30

35

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g (soit 0,93.10⁻² mole) du radical libre stable 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinyloxy (que l'on peut appeler OH-TEMPO) juste avant le chauffage et sauf que la température de polymérisation est fixée à 120°C.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 2 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 3

On procède comme pour l'exemple 2 sauf que l'on ajoute juste avant le chauffage 4,9 g de Luperox TBIC-M75 (soit 2,085.10-2 mole) à la place des 2,9 g. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 3 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction 15 de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 4

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute avant le chauffage 8,75 g de Luperox TBIC-M75 (soit 3,705.10⁻² mole) à la place des 2,9 g, et 4,25 g (soit 2,47.10⁻² mole) d'OH-TEMPO. De plus, la 20 température de polymérisation est fixée à 120°C. Les propriétés de la compositions ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 4 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 5

On procède comme pour l'exemple 1 mais en fixant la température de polymérisation à 120°C et en partant d'une dissolution initiale dont les ingrédients sont dans les quantités suivantes :

- styrène : 9540 g,
- huile minérale Primol 352 : 220 g,
- antioxydant Irganox 1076: 11 g,
- polybutadiène de marque Buna CB HX 565 présentant une masse moléculaire moyenne en poids de 172 500, une polydispersité de 1,6, une viscosité Mooney ML (1+4) à 100°C de 56, et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène, à 25°C, de 44 mPa.s : 570 g,
 - éthylbenzène : 660 g.

Juste avant le chauffage on ajoute à la dissolution :

- Luperox TBIC-M75: 8,1 g, soit 3,45.10⁻² moles,
- OH-TEMPO : 2,6 g soit 1,51.10⁻² mole.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 5 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

				EXEMPLE N	-	شد
		_	2	ဇ	4	ល
	UNITE	(comparatif)				
OHANTITE D'AMORCEUR (AMO)	moles	1,235.10-2	1,235.10-2	2,085.10-2	3,705.10-2	3,45.10-2
SFR)	moles	0	0,93.10-2	0,93.10-2	2,47.10-2	1,51.10-2
(SFR) × FSFR		0	0,38	0,22	0,33	0,22
(AMO) × FAMO						
VISCOSITE DU POLYBUTADIENE A 5 %	mPa.s	145	145	145	145	44
DANS LE STYRENE A 25°C						
CA)	moles	0,61.10-2	0,61.10-2	0,61.10-2	0,61.10-2	0,53.10-2
(SFR) × FSFR		0	1,5	٦,٦	4	2,9
(CA)						
TAUX DE POLYBUTADIENE	%	8,5	8,5	8,5	8,6	8,4
Ö	en poids					
INDICE DE FLUIDITE MIS	g/10 min	2,9	2,6	3,6	10,3	6,4
OD	kJ/m²	11,6	14,1	15,4	13	5,3
TEMPERATURE VICAT 1 KG	၁့	94,5	95,0	94,7	95	94,7
BRILLANCE	UB	29	21	40	65	82
TRANSPARENCE (HAZE)	%	80			75	30

ABLEAU 1

				EXEMPLE N°		
		_	7	က	4	ស
		(comparatif)				
DISTRIBUTION NODULAIRE	7E	monomodale	bimodale	bimodale	bimodale	monomodale
	w eu	49	22	47	20	100
PARTICULES PRESENTANT	surface					
IIN DIAMETRE FOLIVALENT		capsule +	capsule +	capsule +	capsule +	capsule
	morphologie	salami	salami	oignon +	oignon +	
ENTRE O, I ET I JUM				labyrinthe	labyrinthe	
	ua %	28	6	16	ω	•
PARTICULES PRESENTANT	surface					
IIN DIAMETBE FOLIVALENT	morphologie	salami	salami	oignon +	oignon +	•
ENTRE 1 ET 1,6 µM				labyrinthe	labyrinthe	
	w en	23	69	37	42	-
PARTICULES PRESENTANT	surface					
UN DIAMETRE EQUIVALENT	morphologie	salami	salami	labyrinthe	labyrinthe	•
superieur a 1,6 <i>µ</i> м						

TABLEAU 2

15

25

35



25 REVENDICATIONS

- 1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une 5 matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que
 - si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
 - si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-àdire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
 - si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,
 - si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

30 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de 1.10⁻⁵ à 1.10⁻².
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 2 . 10⁻⁴.
- 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 4 . 10⁻⁴.
- 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 6 . 10⁻⁴.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.
 - 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
- 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
- 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
 que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,

WO 99/62975 PCT/FR99/01272 27

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,

- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm.
- 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.

15

20

5

10

- 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
 que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
 - 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.

30

76. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.

35

17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant WO 99/62975 PCT/FR99/01272

28

de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.

- 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m.
- 19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
- 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
 - 21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.

20

- 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
- 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc.
- 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
- 25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que
 35 l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
 - 26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :

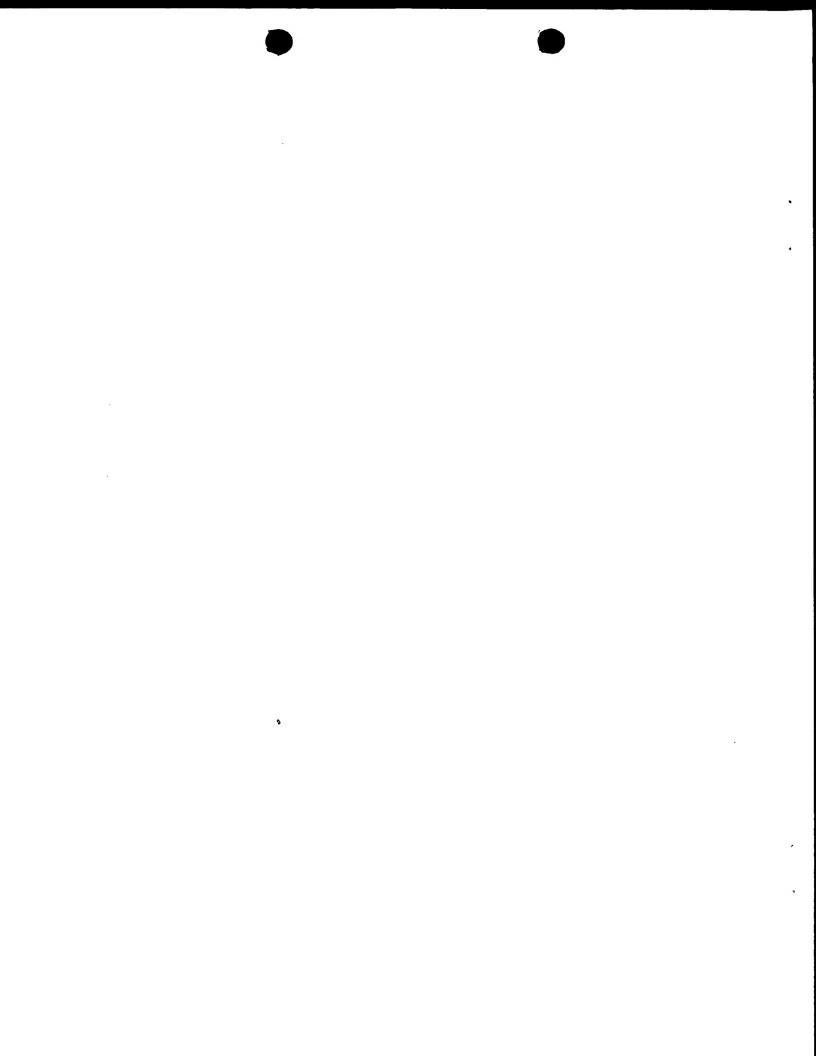
- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.
- 5 27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
 - 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que $T_{\frac{1}{2}}$ 20°C < T < $T_{\frac{1}{2}}$ + 20°C dans laquelle $T_{\frac{1}{2}}$ représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que $T_{\frac{1}{2}}$ 10° C < T < $T_{\frac{1}{2}}$ + 10° C.
- 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
 - 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 30 33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une desrevendications précédentes.

35. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes

5

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μm,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μm.
 - 36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- 15 dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
 - 37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- 25 dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 30 38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15, la température vicat 1 kg est supérieure à 94 et la résistance aux chocs lzod sur barreau entaillé est supérieure à 8.

- 40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 9.
- 5 41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.
- 42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.
- 43. Composition selon l'une des revendications 35 à 40, et 42 caractérisée en ce qu'elle comprend un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère.



1/5
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1

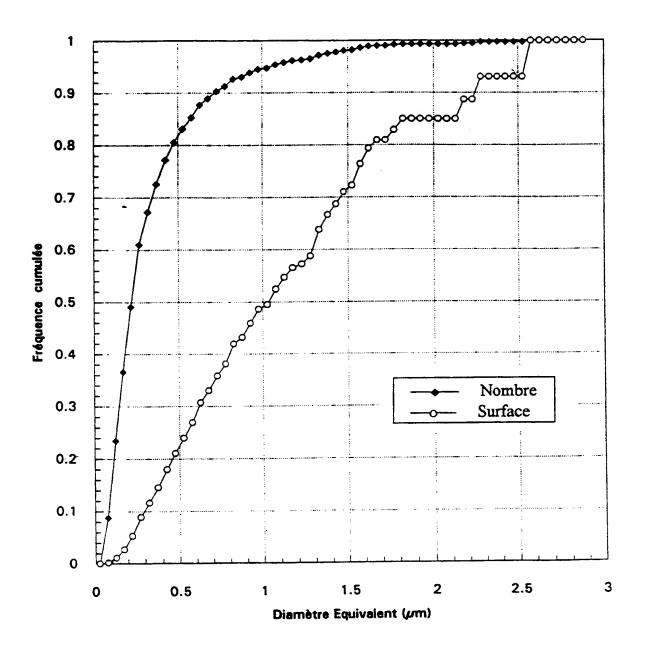
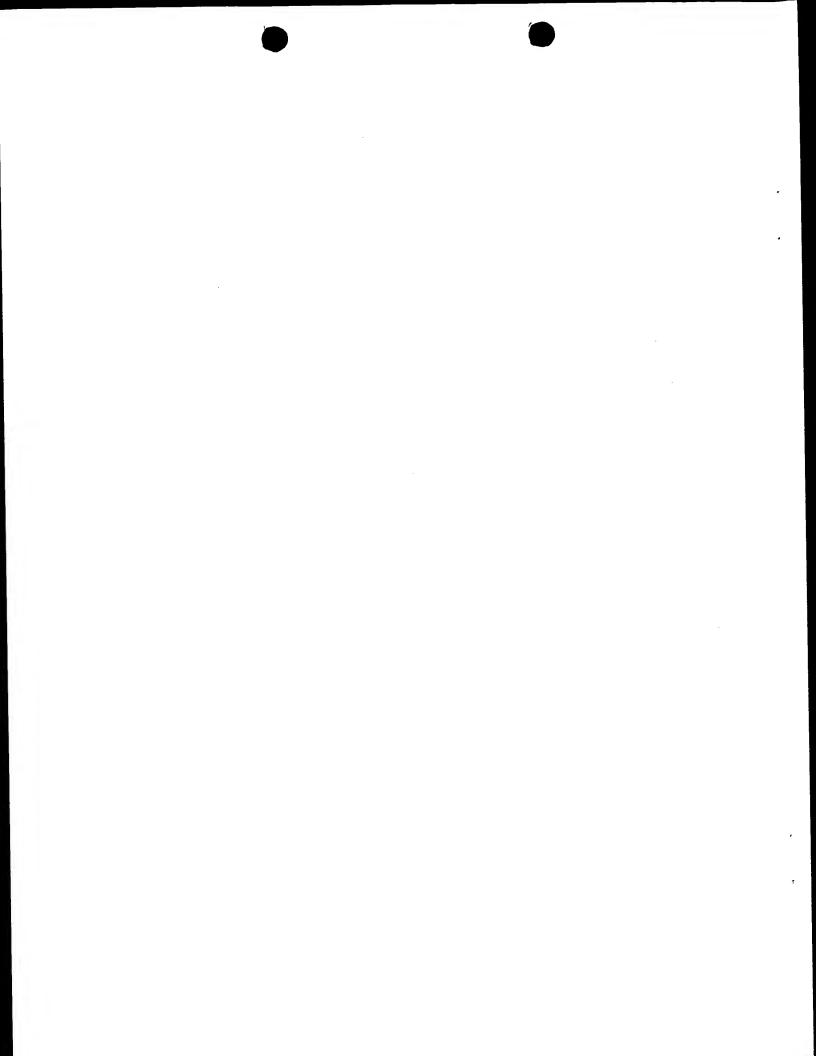


Fig 1



2/5
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 2

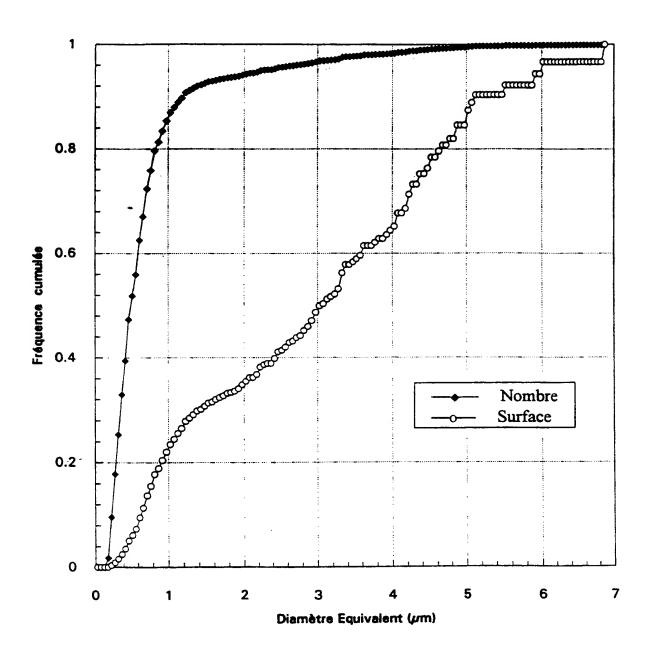
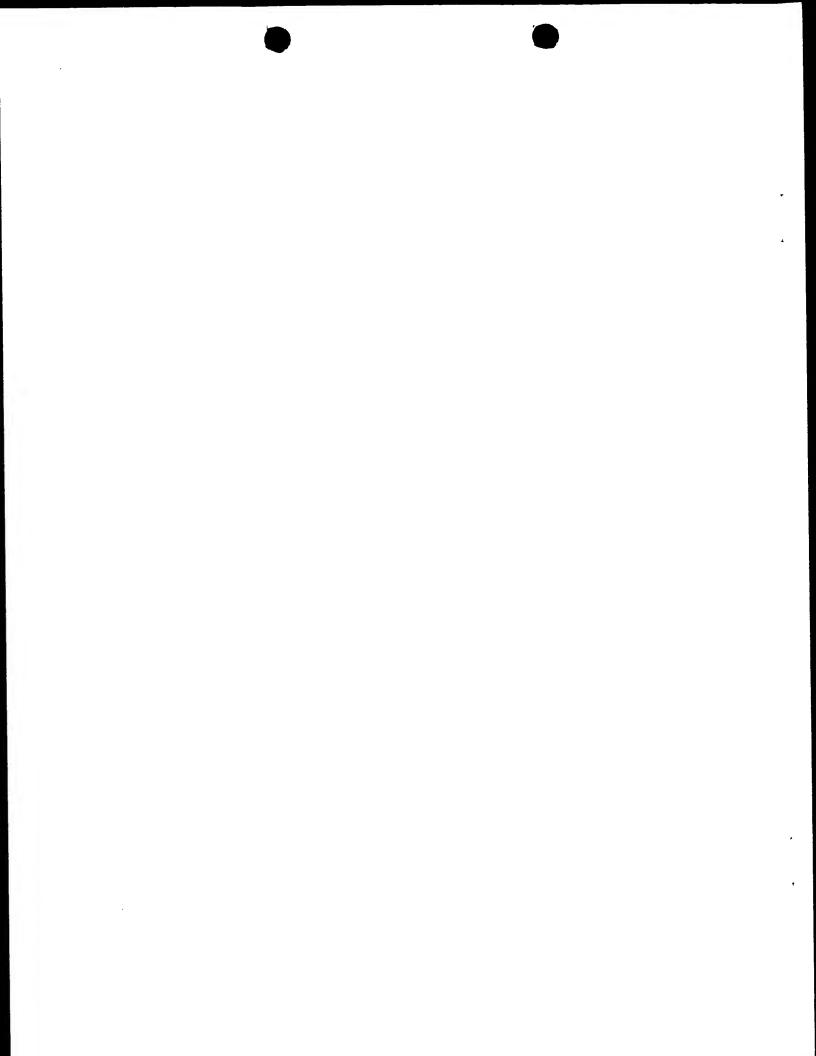


Fig 2



3/5
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 3

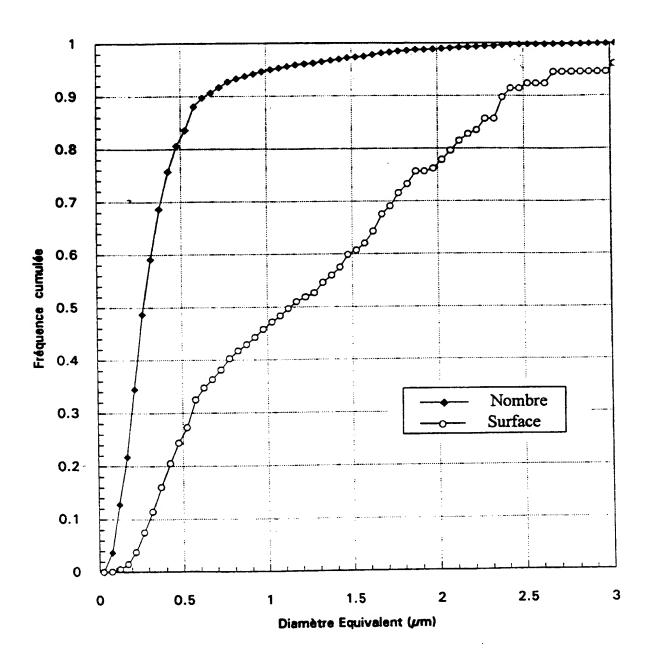


Fig 3

		•
		r

Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 4

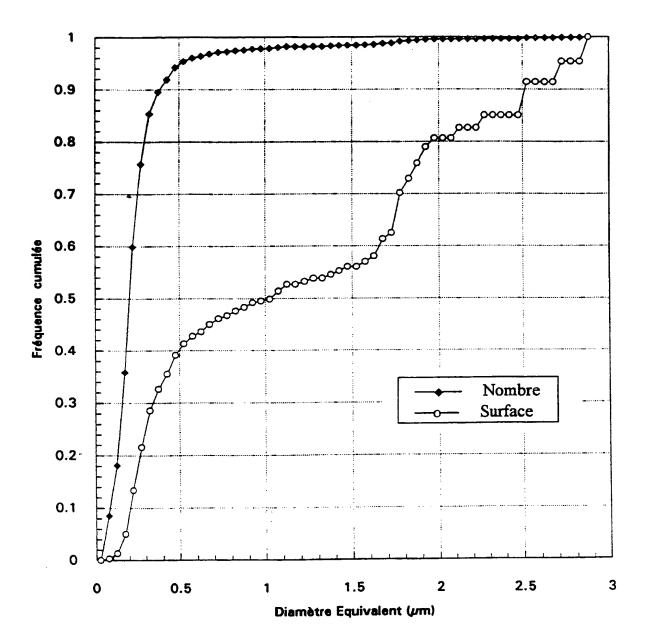
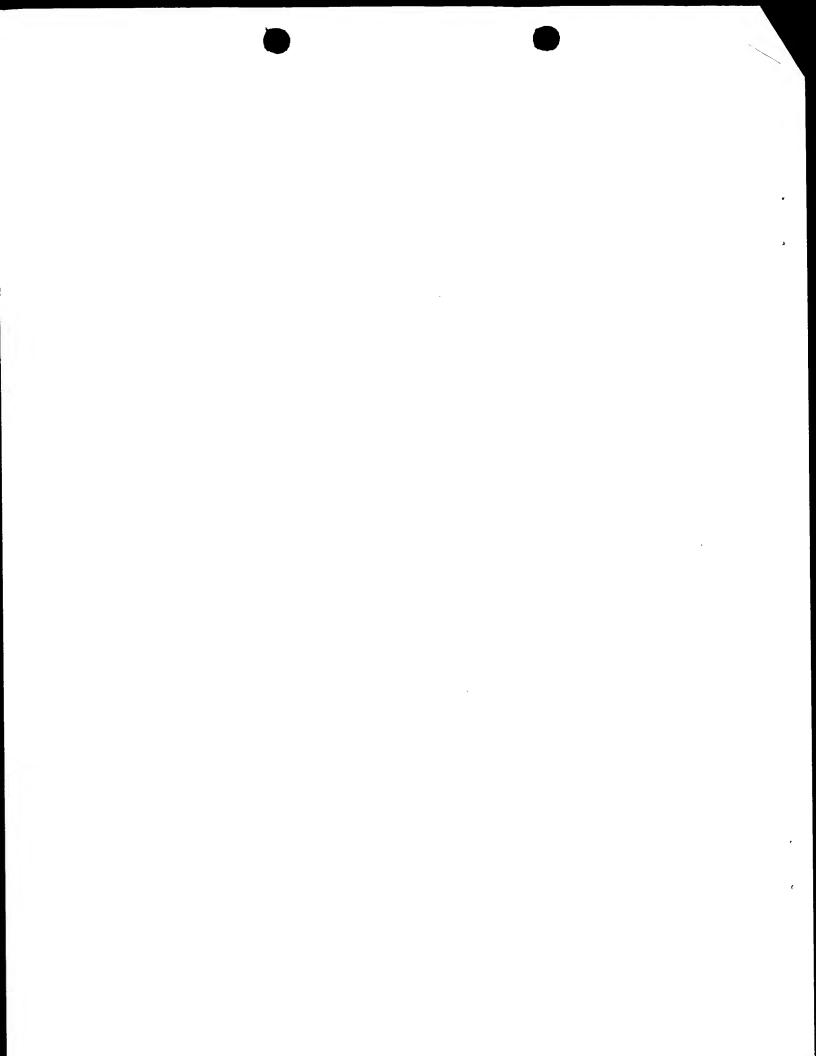


Fig 4



Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 5

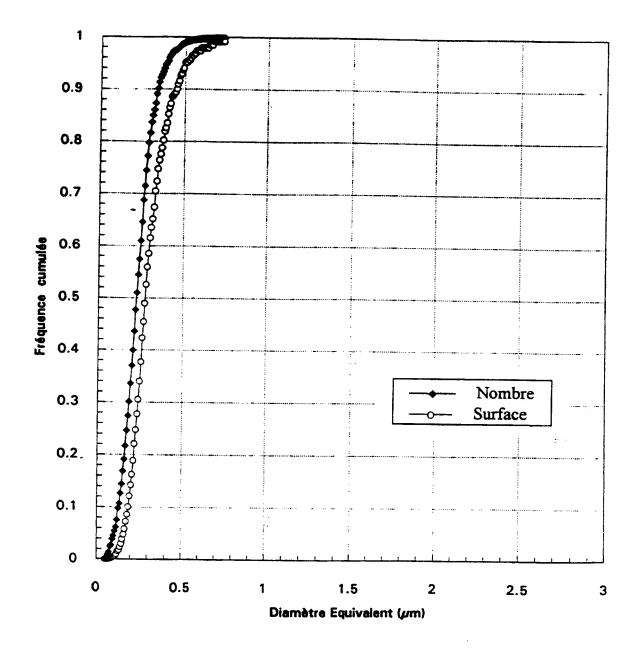
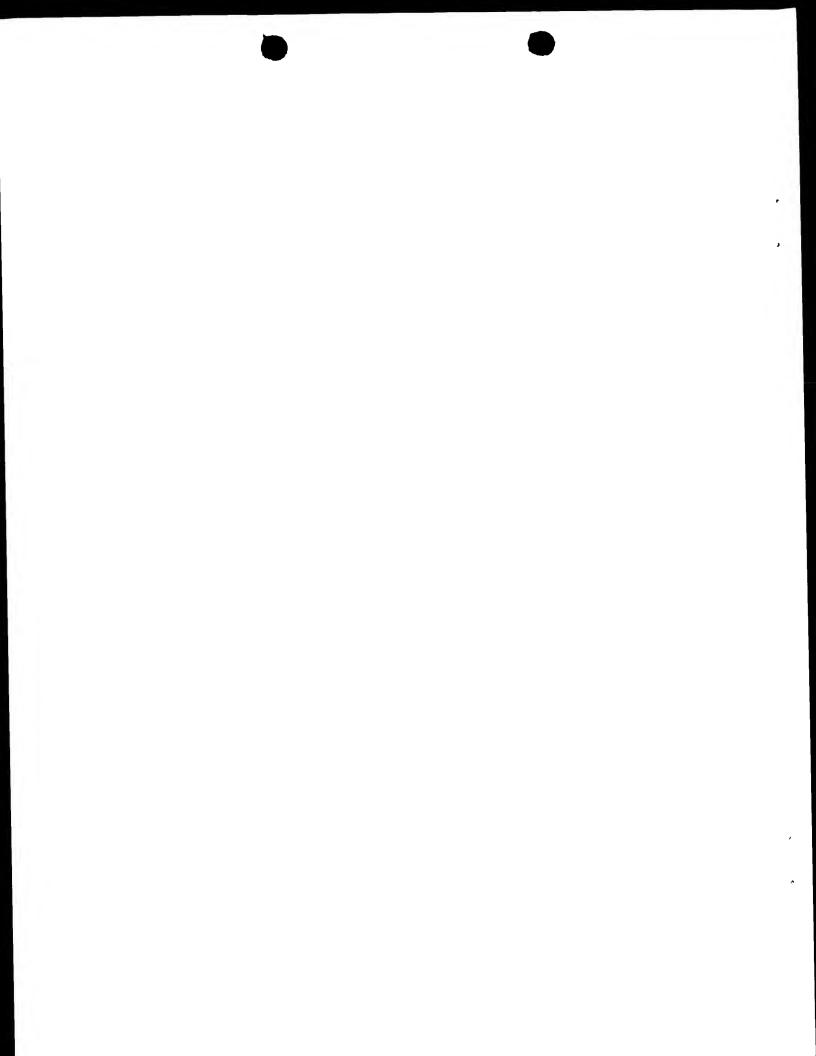


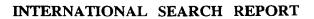
Fig 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIF IPC 6	COSF279/02 COSL51/04 COSF291	/02					
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC					
B. FIELDS							
	cumentation searched (classification system followed by classificat COSF COSL	tion symbols)					
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	arcned				
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used					
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.				
Ρ,Χ	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document		1-40,42, 43				
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 - page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7						
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCS BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (19 * page 8. line 28 - page 9, line page 7, lines 20-31 * page 2, line 20 - page 7, line	997-07-31) e 11 ;	1-40,42, 43				
			4 :				
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.				
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "E" earlier document but published on or after the international filing date. "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified). "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. "T" later document published after the international or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents. Such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family							
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report				
	15 July 1999	27/07/1999					
Name and	Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Authonzed officer Hammond, A						

1



Ir. ational Application No PCT/FR 99/01272

		PCT/FR 99/01272		
.(Continuategory a	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
wiegoly	Challett O. Coccitions, with indication, without appropriate, or the televals passages			
{	WO 96 15166 A (BASF AG ; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27	1-40,42, 43		
(WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10	1-40,42, 43		
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5	1-40,42, 43		

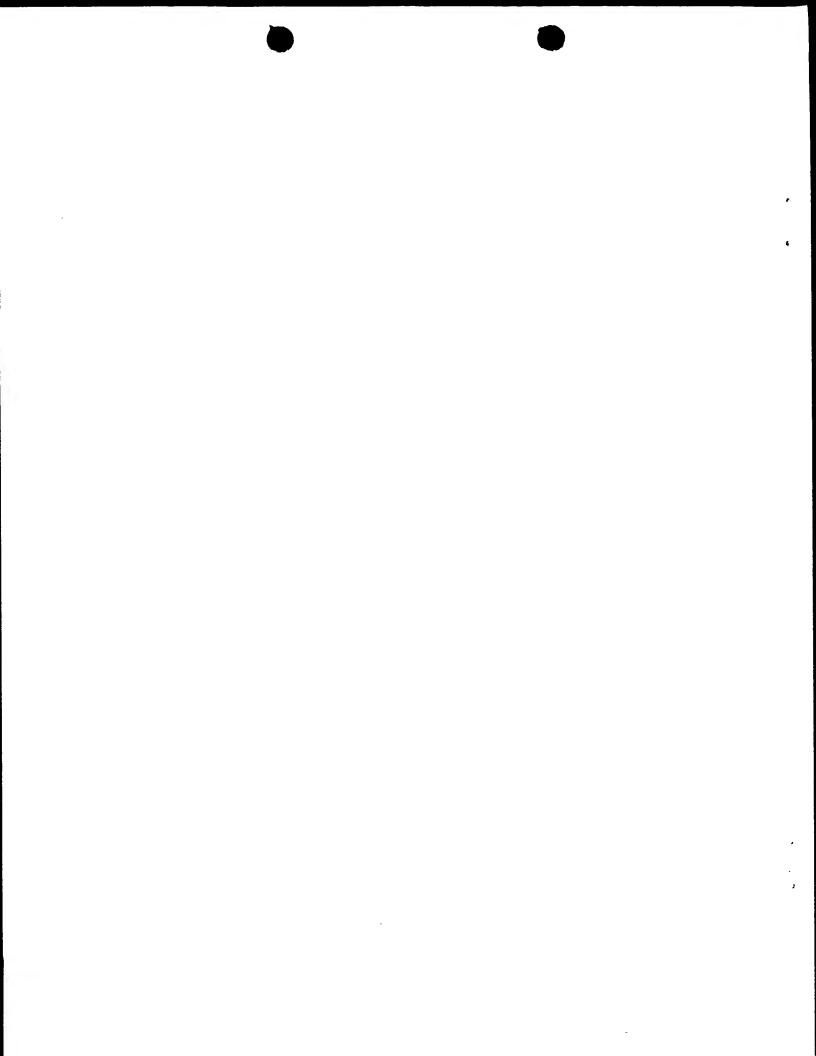


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In Ational Application No PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	rt	Publication date		atent family member(s)	Publication date
EP 0903354	A	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
			FR	2768739 A	26-03-1999
			CN	1214351 A	21-04-1999
			NO	984271 A	22-03-1999
EP 0726280	 А	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
			AT	179186 T	15-05-1999
			AU	4722096 A	27-08-1996
			CA	2168820 A	08-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996
			CA	2185164 A	15-08-1996
			CN	1134946 A	06-11-1996
			CN	1134945 A	06-11-1996
			CN	1145625 A	19-03-1997
			DE	69602138 D	27-05-1999
			EP	0726289 A	14-08-1996
			ËP	0760824 A	12-03-1997
			EP	0832902 A	01-04-1998
			FI	960545 A	08-08-1996
			FĪ	960546 A	08-08-1996
			Ϋ́	963982 A	04-10-1996
			FŘ	2730240 A	09-08-1996
			WO	9624620 A	15-08-1996
			JP	8239434 A	17-09-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996
			JP	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996
			NO	960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
			SG	50421 A	20-07-1998
WO 9726944	A	31-07-1997	us	5775430 A	07-07-1998
			AU	1582697 A	20-08-1997
			US	5848651 A	15-12-1998
WO 9615166	Α	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
			DE	59503546 D	15-10-1998
			ΕP	0792298 A	03-09-1997
			E\$	2120776 T	01-11-1998
			JP	10508651 T	25-08-1998
			US	5910553 A	08-06-1999
WO 9746693	Α	11-12-1997	FR	2749323 A	05-12-1997
			AU	3098097 A	05-01-1998
			EP	0910656 A	28-04-19 9 9
DD 294493	Α	02-10-1991	NONE	•	



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 CO8F279/02 CO8L51/04

C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C I B $_{6}$ C 08 L C 08 L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégone °	Identification des documents cités, avec, le cas echéant. l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P , X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) 1e document en entier	1-40,42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7	1-40,42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ;MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2	1-40,42,

	·
Υ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
 Catégones speciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de pnonté ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas a l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette comprisson étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 juillet 1999	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/07/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationa Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Hammond , A



PCT/FR 99/01272

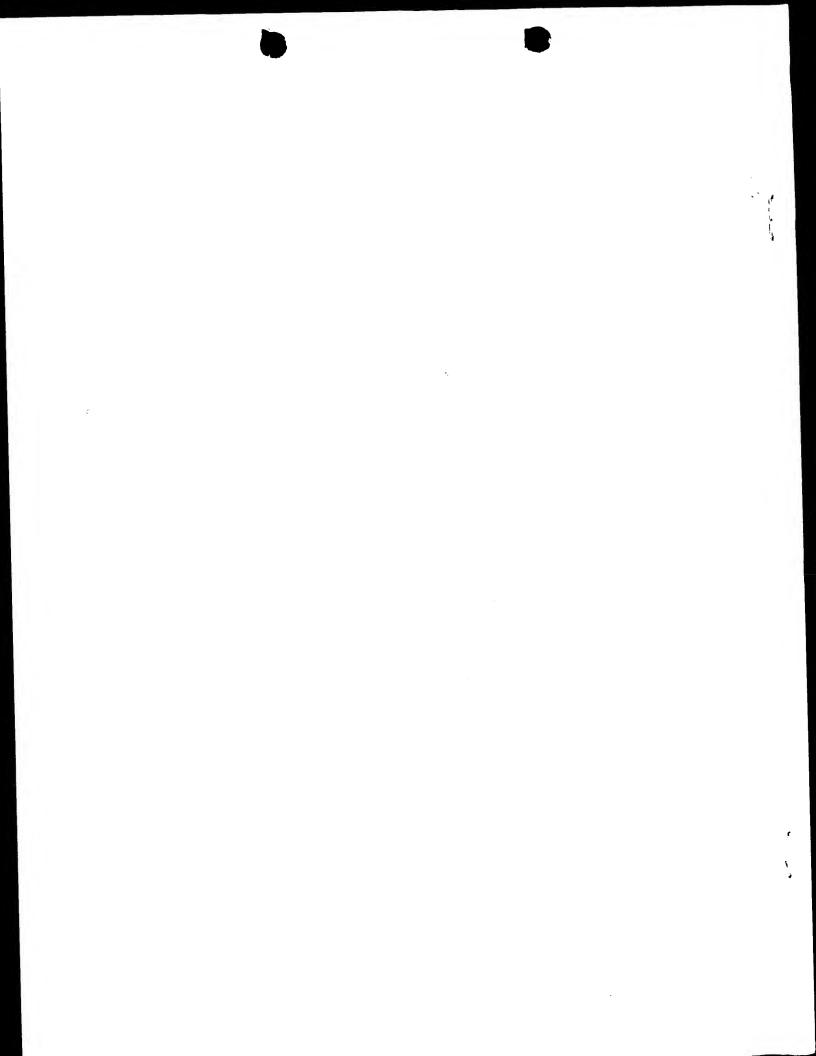
OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indicationdes passages	pertinents	o. des revendications visées
WO 96 15166 A (BASF AG; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples; page 7, ligne 12-13; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27		1-40,42, 43
WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10		1-40,42, 43
DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5		1-40,42,
	WO 96 15166 A (BASF AG; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples; page 7, ligne 12-13; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02)	WO 96 15166 A (BASF AG ; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02)



Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 99/01272

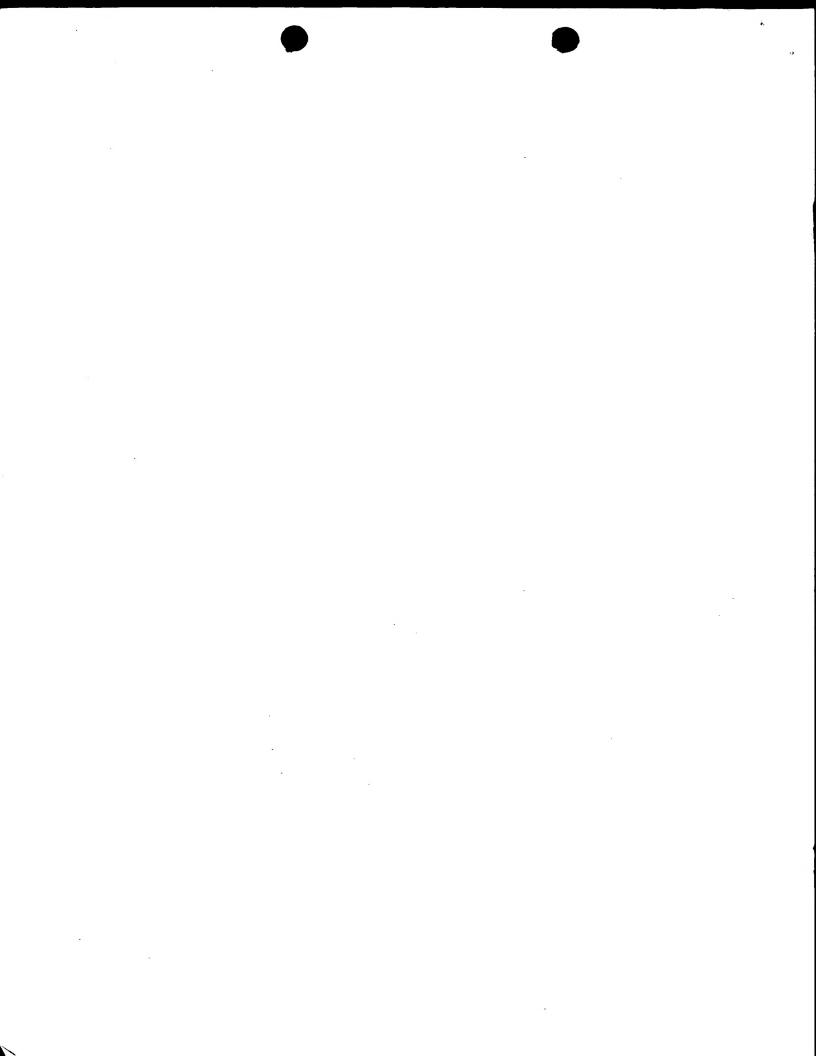
_						
	cument brevet c apport de recher		Date de publication		lembre(s) de la nille de brevet(s)	Date de publication
EF	0903354	Α	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
				FR	2768739 A	26-03-1999
				CN	1214351 A	21-04-1999
				NO	984271 A	22-03-1999
EP	0726280	Α	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
				AT	179186 T	15-05-1999
				AU	4722096 A	27-08-1996
				CA	2168820 A	08-08-1996
				CA	2168821 A	08-08-1996
				CA	2185164 A	15-08-1996
				CN	1134946 A	06-11-1996
				CN	1134945 A	06-11-1996
				CN	1145625 A	19-03-1997
				DE	6 960 2138 D	27-05-1999
				EP	0726289 A	14-08-1996
				EP	0760824 A	12-03-1997
				EP	0832902 A	01-04-1998
				FΙ	960545 A	08-08-1996
				FI	960546 A	08-08-1996
				FI	963982 A	04-10-1996
				FR	2730240 A	09-08-1996
				WO	9624620 A	15-08-1996
				JP	8239434 A	17-09-1996
				JP	8239510 A	17-09-1996
				JP	9511786 T	25-11-1997
				NO	960478 A	08-08-1996
				NO	960479 A	08-08-1996
				NO	964215 A	04-10-1996
				SG	504 21 A	20-07-1998
WO	9726944	Α	31-07-1997	US	5775430 A	07-07-1998
			•	ĀŪ	1582697 A	20-08-1997
	·			US	5848651 A	15-12-1998
WO	9615166	A	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
				DE	59503546 D	15-10-1998
				EP	0792298 A	03-09-1997
				ËS	2120776 T	01-11-1998
				JP	10508651 T	25-08-1998
	·			us	5910553 A	08-06-1999
WO	9746693	 А	11-12-1997	 FR	2749323 A	05-12-1997
				ΑÛ	3098097 A	05-01-1998
				EP	0910656 A	28-04-1999
_ 	294493	 А	02-10-1991	AUCU		



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

ΑĽ	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaidian	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougostave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ .	Bénin	IE.	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL.	Israel	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS .	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	144	démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
cz	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE		LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
E.E.	Estonic	LR	Diocita	50	O-T		



WO 99/62975

09/701831 PCT/FR99/01272 528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.

5

15

25

30

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de 10 caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de 20 polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'està-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si F_{AMO} représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

et de préférence :

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité FSFR est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

$$R_7$$
 R_4
 R_3
 R_4
 R_3
 R_4
 R_5
 R_1

10

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité FSFR est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

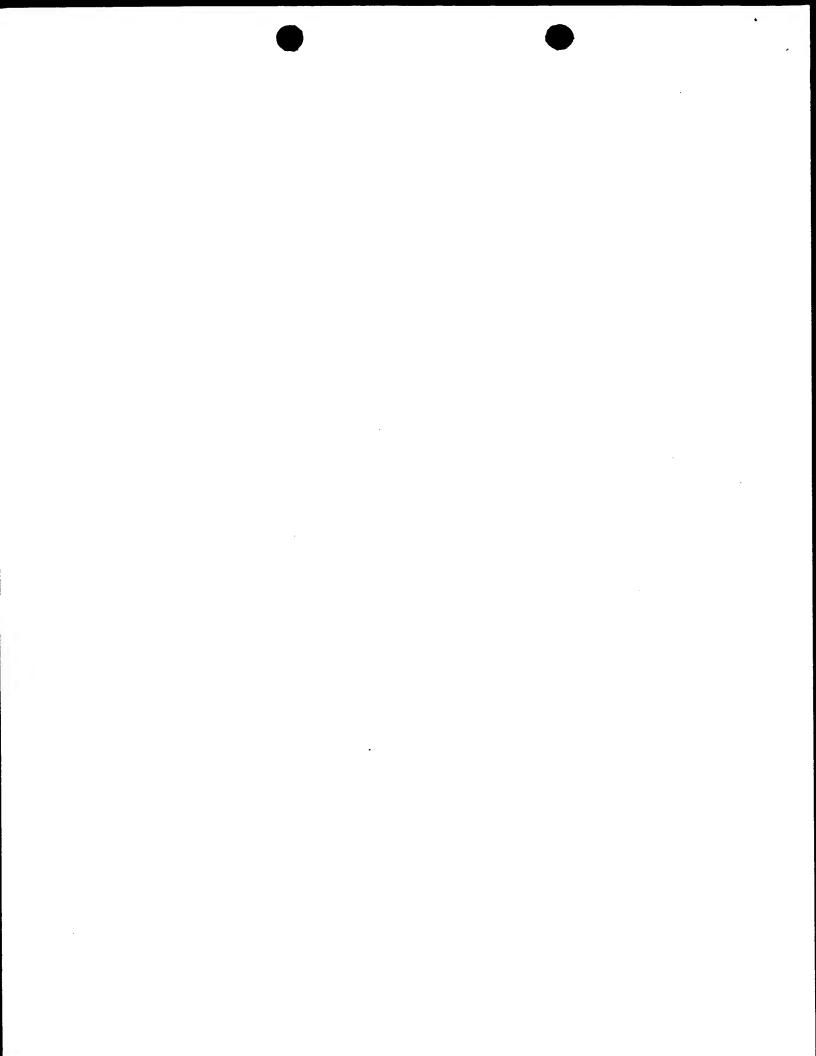
15

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 représentent des radicaux alkyle et n représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité F_{AMO} est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité F_{AMO} est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :



10

20

car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O.

Grâce à l'utilisation d'un rapport [FSFR x (SFR)] / [FAMO x (AMO)] particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule
 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,
- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbés, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère
 vinylaromatique,
 - la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentrique ment par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,
- la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique.



30

Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

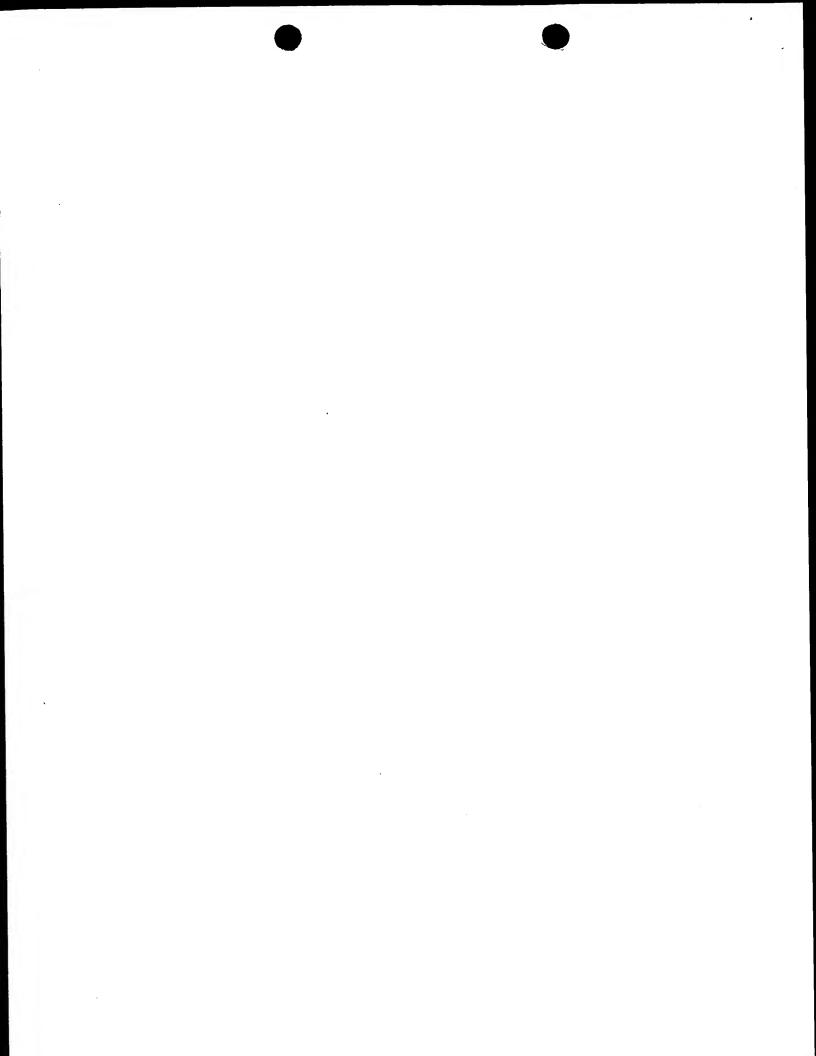
Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des tests comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus élevé qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x FAMO sur la quantité



molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à 2.10-4, voire supérieur à 4.10-4, voire supérieur à 6.10-4, peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition 20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même 25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de 30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé 35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-àdire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.

Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 5 0,1 à 1 μ m,
 - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à $1,6~\mu m$.

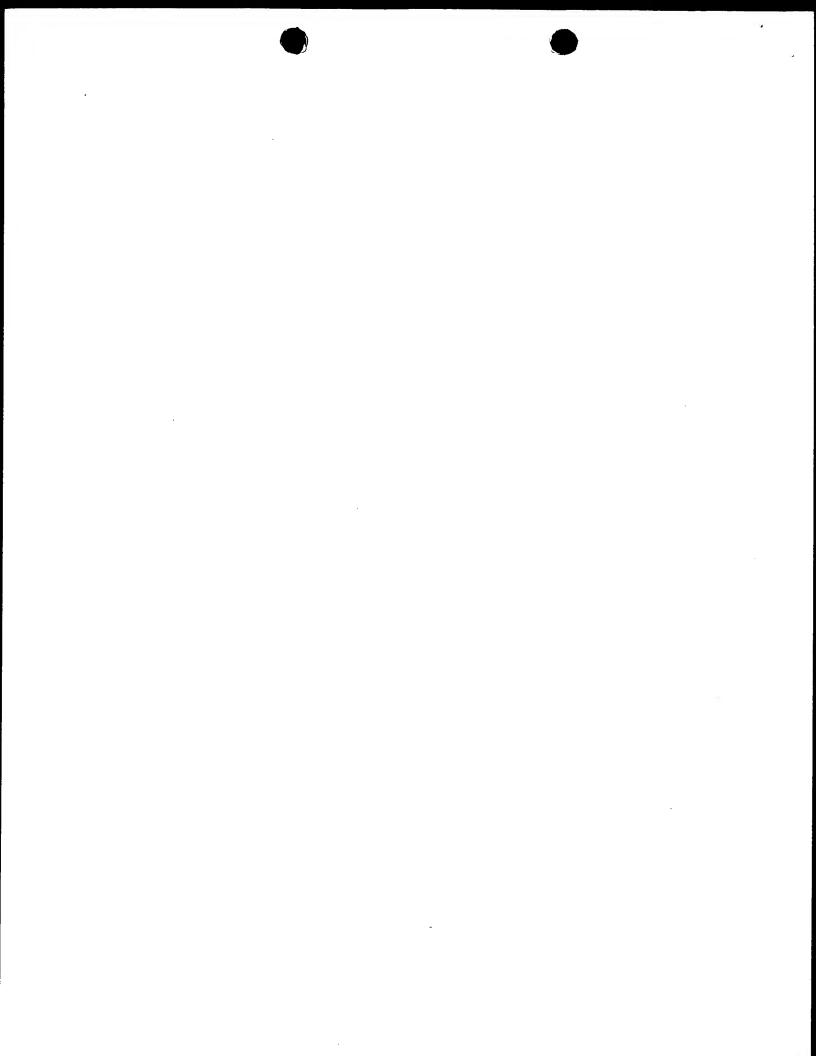
Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

- $\hat{0}$,1 à 1 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - + 1 à 1,6 μm : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- supérieur à 1,6 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.

Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

- 0,1 à 1 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- 1 à 1,6 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- * supérieur à 1,6 μ m : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

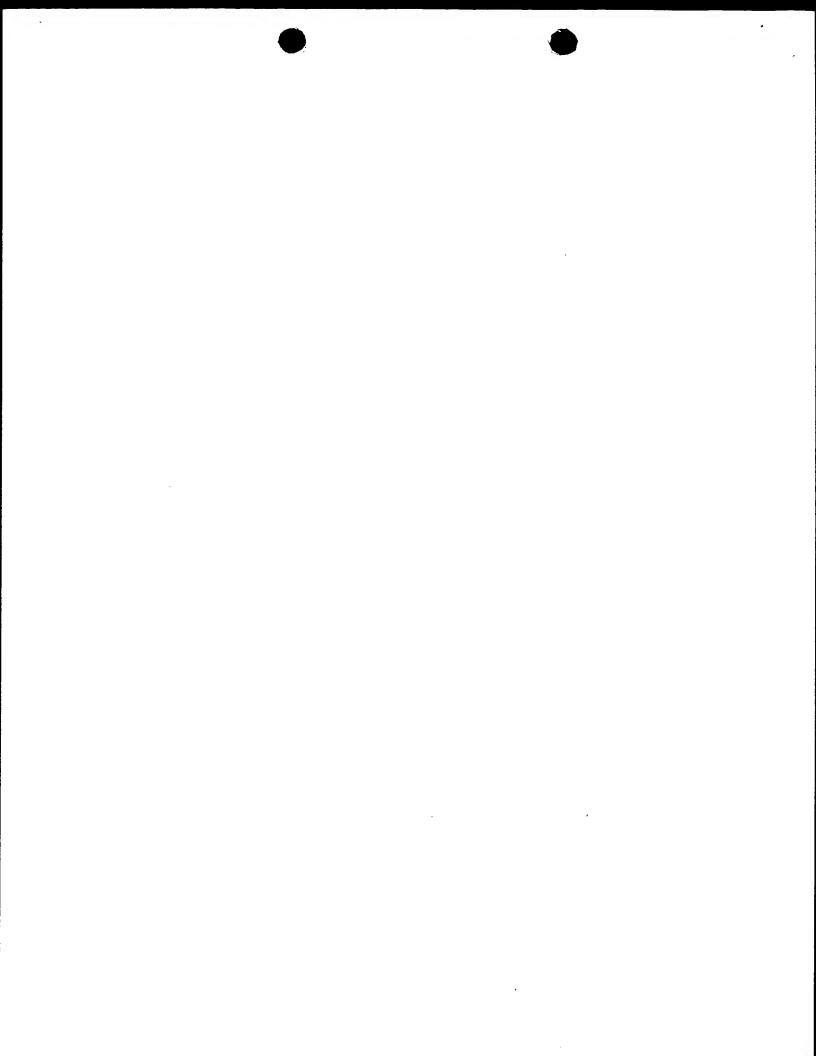
Les compositions "choc" peuvent notamment servir à la réalisation d'articles moulés par injection dans le domaine de l'audio-vidéo (coffrets de téléviseurs ou de magnétoscopes) ou de la bureautique (coffrets d'ordinateurs, d'imprimantes ou de télécopieurs). Pour ces réalisations, il est nécessaire de pouvoir disposer de compositions présentant à la fois une fluidité élevée (pour faciliter l'injection), une résistance aux chocs élevés et une température vicat élevée (pour améliorer la tenue à chaud, c'est-à-dire limiter les déformations dues à la chaleur). L'invention permet l'obtention de compositions présentant ces combinaisons de propriétés.



Le procédé selon l'invention peut également mener à une nodules de caoutchouc les composition dont essentiellement sous la forme de capsules. Une telle composition (ci-après appelée composition "brillante") présente une forte brillance et est 5 généralement essentiellement monomodale. Une telle composition peut être obtenue en exerçant un fort greffage lors de la polymérisation et en utilisant un caoutchouc de suffisamment faible viscosité. Il est également important de prendre garde à ce que l'agitation lors de la polymérisation exerce un cisaillement suffisant pour que la morphologie capsule soit 10 obtenue. Une telle composition "brillante" est telle que dans une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.

Les compositions "brillantes" présentent également une bonne transparence, ce qui se traduit par de faibles valeurs de Haze. De très faibles valeurs de Haze peuvent être obtenues malgré l'utilisation d'homopolybutadiène alors que dans l'art antérieur, on utilise généralement comme caoutchouc un copolymère styrène-butadiène pour faire baisser le Haze. Le cas échéant, afin encore d'améliorer la transparence, il est possible de mélanger ces compositions "brillantes" à du polystyrène cristal. Ces compositions brillantes, alliées ou non à du polystyrène cristal trouvent notamment une utilisation dans le domaine de l'emballage pour la réalisation par thermoformage de pots, gobelets, barquettes dont l'épaisseur moyenne de la paroi est généralement comprise entre 25 et 750 microns et plus particulièrement entre 50 et 250 microns.

Dans tous les cas, notamment dans celui des compositions "choc" et "brillante", la composition finale comprend une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement générateur d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver essentiellement sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un groupement générateur de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement générateur de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur



15

la dite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

Du fait de la présence d'un radical libre stable et/ou groupement générateur d'un radical libre stable, la composition finale présente une résistance améliorée à la dépolymérisation à chaud et aux ultraviolets.

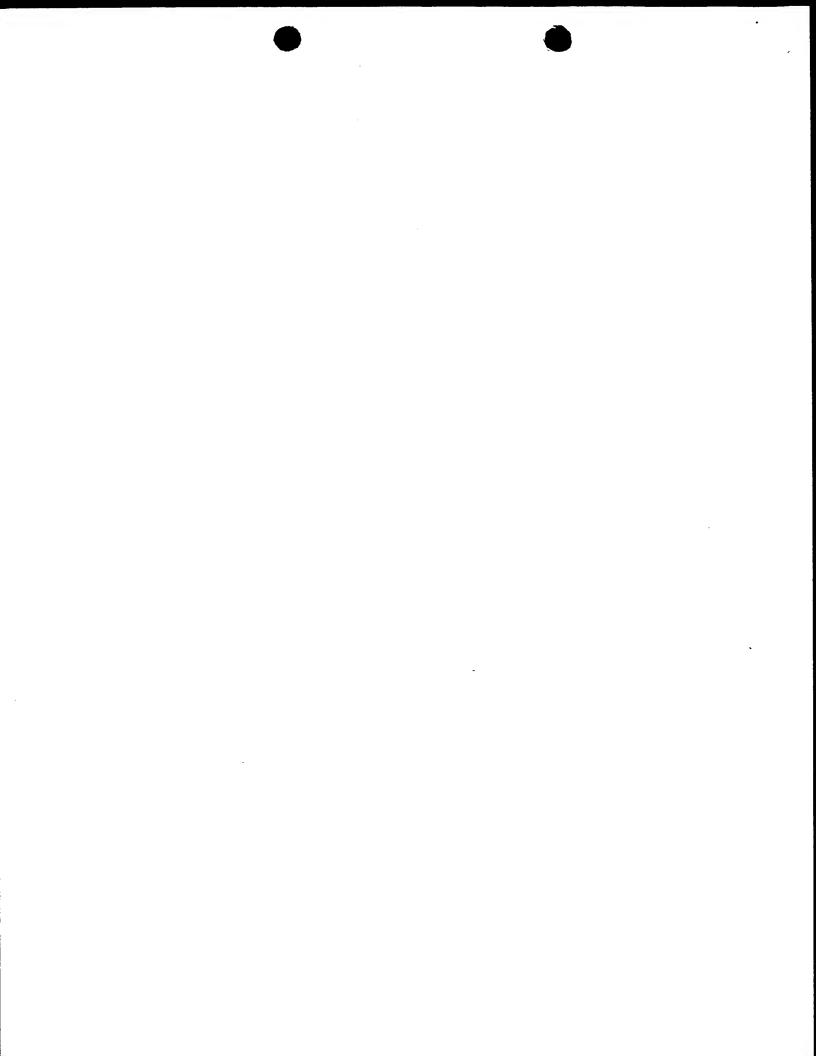
De plus, grâce à la possibilité d'utiliser de fortes quantités d'amorceur de polymérisation, notamment de la famille des peroxydes, le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique est amélioré, ce qui a pour effet de diminuer, pour une température donnée, le retrait du matériau. Cette amélioration engendre une diminution de la vitesse de combustion du matériau, ce qui est un avantage appréciable, notamment dans le domaine de l'audio-vidéo ou de la bureautique.

Le caoutchouc peut par exemple présenter une viscosité allant de 15 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

Le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente généralement une masse moléculaire moyenne en poids (Mw), exprimée en g/mole, allant de 110 000 à 350 000, et de préférence de 150 000 à 300 000, et présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), exprimée en g/mole, allant de 50 000 à 250 000, et de préférence de 70 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "choc", c'est-à-dire comprenant à la fois partiellement des nodules à la morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement des nodules à la morphologie oignon et/ou capsule, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 60 à 300 mPa.s mesurée à 25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "choc", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 175 000 à 350 000 et de manière encore préférée de 200 000 à 300 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre, allant de 70 000 à 250 000 et manière encore préférée de 90 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "brillante", c'est-à-dire dont l'essentiel des nodules se présentent sous la forme de capsules, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 15 à 60 mPa.s mesurée à



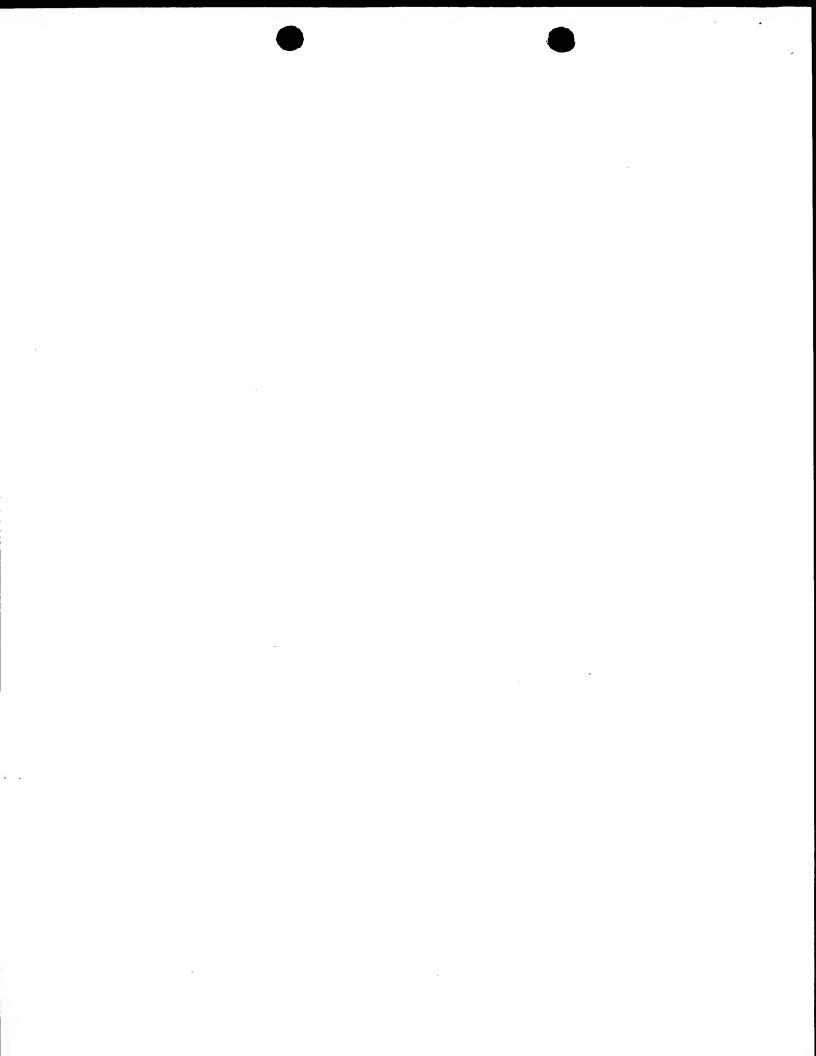
35

25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "brillante", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 110 000 à 200 000, et de préférence, allant de 150 000 à 200 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000 et de manière encore préférée de 70 000 à 150 000.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme 10 les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire 15 qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de 20 groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est 25 suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire



comprenant le groupement = N-O[•]. On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:

dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)2, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être

identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de

·		

15

20

25

groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)2 ou -SO3H.

radical libre stable particulier, le peut être le En 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement PROXYL, le commercialisé sous la dénomination TEMPO, le 4-hydroxy-2,2,6,6tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-10 hydroxy TEMPO, ou le yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante:

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

Dans le cadre de la présente demande, le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc comme ce serait le cas avec un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable.

L'amorceur est un amorceur de polymérisation radicalaire pouvant 30 être choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals. Des amorceurs particulièrement adaptés sont les suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
- peroxyde de dicumyle, 35
 - peroxyde de ditertiobutyle,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,

		•	•	•	
*					
		i.			
	÷.	•			
2					

5

25

- tertiobutylperoxyacétate,
- peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
- perbenzoate de tertiobutyle,
- éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle.
- bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
- bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
- bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
- 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.

Les amorceurs générant au moins un radical tertiobutyloxy, c'està-dire (CH₃)₃—C—O° sont plus particulièrement adaptés.

12

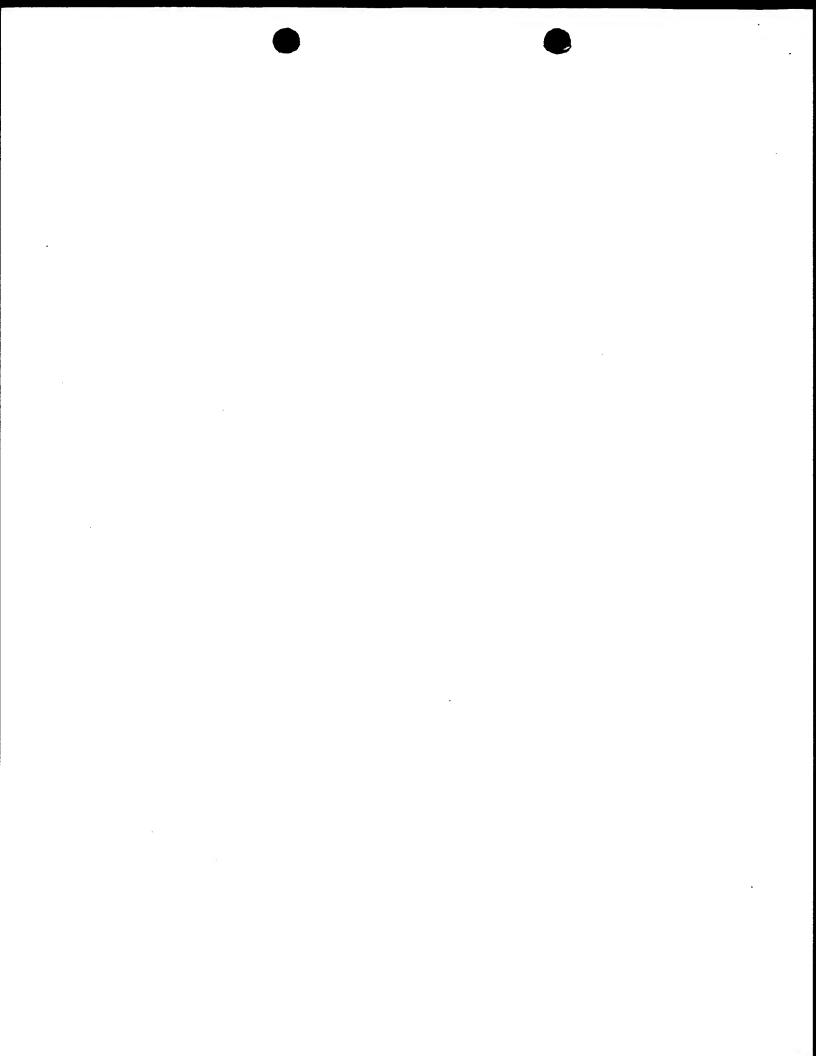
Il est préférable de choisir un amorceur générant des radicaux ayant la tendance la plus faible possible à former un adduit avec le radical libre stable, lesdits radicaux présentant en outre le plus fort possible potentiel de greffage sur le caoutchouc par arrachement d'atomes d'hydrogène dudit caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, le 20 l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.

Le caoutchouc est un élastomère habituellement utilisé pour conférer des propriétés chocs aux polymères vinylaromatiques. Le caoutchouc peut être un polydiène conjugué tel que le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber"). Le 30 caoutchouc peut comprendre moins de 10 %, et de manière préférée moins de 5 % en poids d'unité polymérisée de monomère vinylaromatique. Le caoutchouc peut ne pas comprendre de monomère vinylaromatique en tant qu'unité de polymérisation comme c'est le cas pour les copolymères à bloc styrène-butadiène. Le caoutchouc peut donc 35 être un homopolybutadiène. Le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et



• 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinylaromatique(s), comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymérisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

Après le phénomène dit d'inversion de phase, c'est-à-dire de formation des particules, il est possible d'ajouter un amorceur de polymérisation identique ou différent de celui présent en début de polymérisation, de façon à augmenter la vitesse de polymérisation. Les quantités d'amorceur ajoutés après inversion de phase ne sont pas à prendre en compte pour le calcul du rapport [FSFR x (SFR)] / [FAMO x (AMO)] dont il est question dans la présente demande.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la matrice en polymère vinylaromatique va de 90 000 à 250 000, et de préférence de 100 000 à 200 000. Généralement, la polymolécularité Mw/Mn de la matrice va de 2,2 à 3,5 et plus particulièrement de 2,3 à 3.

Dans le cas d'une composition "choc", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 90 000 à 200 000 et de préférence de 100 000 à 150 000, par exemple de 110 000 à 130 000.

Dans le cas d'une composition "brillante", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 130 000 à 250 000, par exemple de 150 000 à 200 000.

On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituel à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.

	4	

Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des nodules de caoutchouc soit uniforme.

La polymérisation peut être menée en discontinu (batch). La polymérisation peut également être menée en continu, et dans ce cas, de préférence de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston ("plug flow reactor" en anglais). Si la polymérisation est menée en continu de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur agité ("continuously stirred tank reactor" ou "CSTR" en anglais), alors, de préférence, la polymérisation a déjà commencé dans au moins un autre réacteur avant l'entrée dans ledit réacteur agité d'inversion de phase.

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple

		•
S		

WO 99/62975 PCT/FR99/01272

jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne 5 entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de caoutchouc.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement à une température allant de 80 à 140°C, par exemple entre 90 et 130°C.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que T $\frac{1}{12}$ - 20°C <T< T $\frac{1}{12}$ + 20°C

et de préférence telle que $T_{\frac{1}{2}}$ - 10° C < T < $T_{\frac{1}{2}}$ + 10° C, dans lesquelles T_{1/2} représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est 15 décomposé en une heure. L'essentiel de la polymérisation peut être réalisé dans les domaines de température qui viennent d'être donnés.

L'amorceur de polymérisation peut par exemple être présent de façon à ce que le rapport molaire de (AMO) x FAMO sur la quantité de monomère vinylaromatique aille de 1.10⁻⁵ à 1.10⁻².

Le radical libre stable est de préférence présent de façon à ce que

10

20

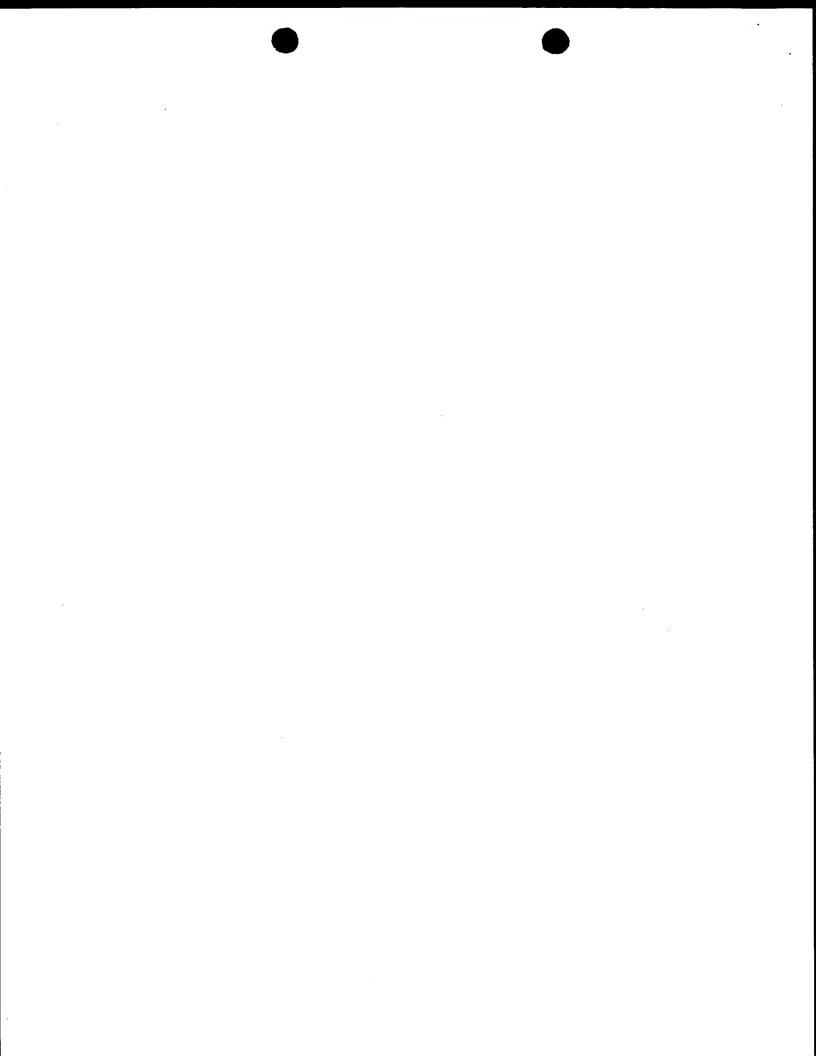
25

30

dans laquelle (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc.

Le procédé de polymérisation selon l'invention permet l'obtention de compositions "choc" présentant à la fois une fluidité élevée (fort MI5), une résistance aux chocs élevée et un point vicat élevé. Il est généralement très difficile d'obtenir de fortes valeurs pour ces trois propriétés en même temps.

Pour augmenter la fluidité, il convient de diminuer la masse moléculaire du polymère vinylaromatique, ce qui peut se faire en augmentant la température de polymérisation et en diminuant la durée de polymérisation, et/ou en augmentant la concentration en agent de transfert de chaîne (comme les mercaptans tels le n-dodécylmercaptan ou 35 le tertio-dodécylmercaptan) dans le milieu de polymérisation de préférence après l'inversion de phase. Dans le cadre du procédé selon l'invention, il est possible, par les moyens qui viennent d'être dits, d'obtenir une composition "choc" présentant un indice de fluidité MI_s (210°C sous 5



30

kg) supérieur à 15, tout en conservant une température vicat 1 kg supérieure à 94, voire supérieure à 94,5 et une résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé supérieure à 8, voire supérieure à 9.

Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été 5 utilisées:

- indice de fluidité MI 5 (à 210°C sous 5 kg): norme ISO 1133 H,
- résistance aux chocs lzod sur barreau entaillé: norme ISO 180/1A,
- Température Vicat 1 kg : norme ISO 306A50,
- Brillance : elle est mesurée sur des chistolles de 60 mm de 10 diamètre, par détermination de la lumière réfléchie lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons lumineux sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D523. L'appareil de mesure utilisé est le Micro-Tri-Gloss BYK GARDNER GLØ1.

Haze : il est mesuré sur un film d'épaisseur 300 microns environ 15 obtenu par compression à chaud d'une chistolle injectée de 60 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est mesuré à l'aide du Spectrocolorimètre BYK GARDNER, selon la norme ASTM D 1003.

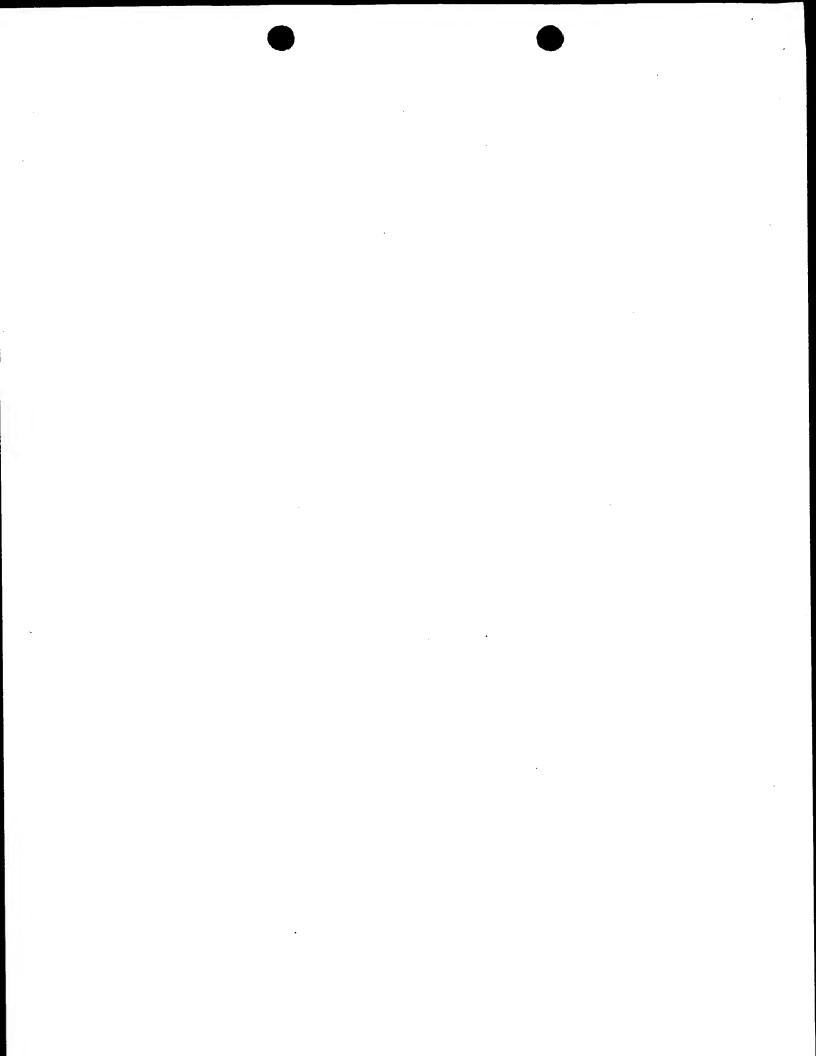
- morphologie : microscopie électronique à balayage sur coupes traitées au tétraoxyde d'osmium.

Dans le tableau 2, on a indiqué les morphologies obtenus pour les exemples dans trois domaines de taille de diamètre équivalent (0,1 à 1 μ m ; 1 à 1,6 μ m ; supérieur à 1,6 μ m). Dans chaque domaine de taille, si une seule morphologie est indiquée, cela signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules 25 correspondant à ce domaine, présentent la morphologie indiquée. Dans chaque domaine de taille, si plusieurs morphologies sont indiquées, l'une d'elle est soulignée, ce qui signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie soulignée.

La distribution des tailles des particules a été déterminée de la façon décrite ci-après.

De 15 à 20 clichés sont réalisés pour chaque produit analysé. Ces clichés sont pris de manière aléatoire dans des coupes minces. Le grandissement est choisi en fonction de la taille des plus gros objets, qui ne doivent en aucun cas excéder 1/9 de la surface totale du champ.

Le grandissement est choisi de façon à ce que les deux critères suivants soient vérifiés :



- 1. la plus grosse des particules n'occupe pas plus de 1/9 de la surface de l'image, et
 - 2. chaque particule occupe une surface d'au moins 5 pixels.

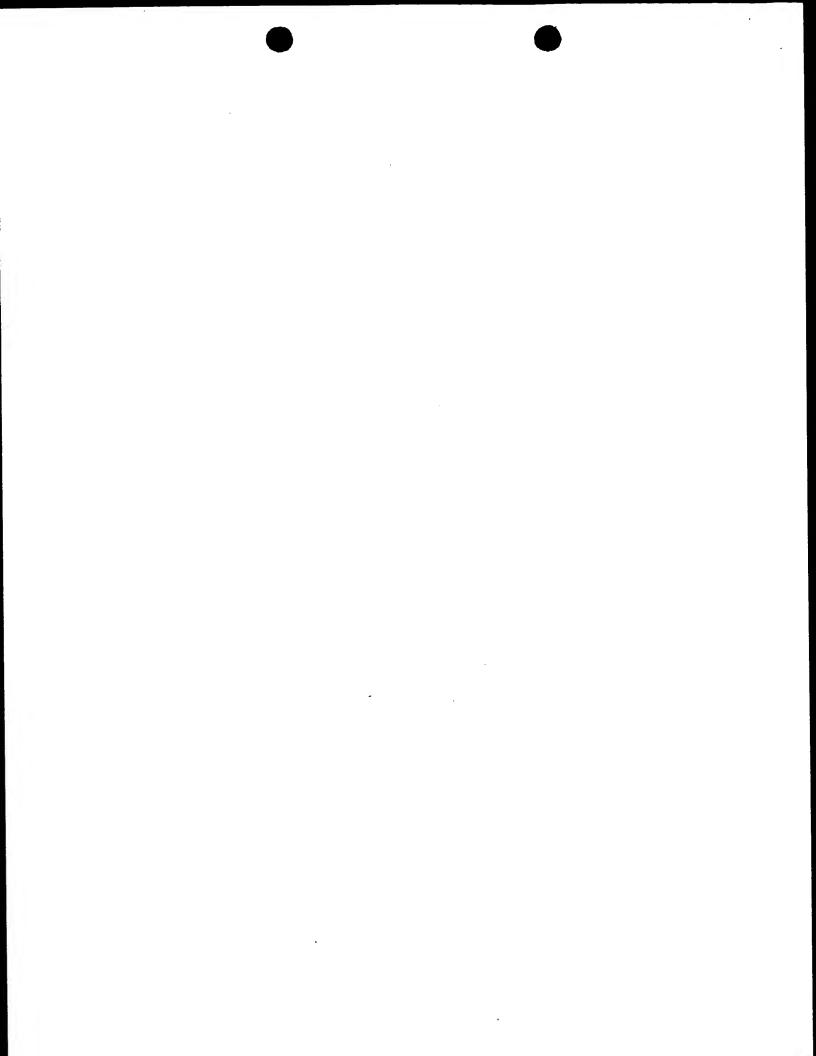
Pour certains échantillons, ces deux critères ne peuvent pas être 5 réunis avec un seul agrandissement. Dans ce cas, deux séries de grandissements différents sont réalisés.

Les images issues de la microscopie électronique sont digitalisées (pour obtenir une représentation numérique de 512 x 512 pixels codant chacun 256 niveaux de gris) puis binarisées de façon à ce que l'image ne comporte plus que des points ayant la valeur 1 ou 0, par une double opération, tout d'abord de gradient morphologique, suivie d'une transformation en chapeau haut de forme taille 2 (voir à ce sujet Jean SERRA, "Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1, Academic Press 1982).

L'image binaire est ensuite restaurée manuellement (fermeture des contours, déconnexion d'objets, élimination des artefacts) de façon à faire disparaître les artefacts comme les traces dues à la coupe, les fissures dans le matériau ou les accolements de nodules.

Lorsque deux grandissements ont été nécessaires, la série de 20 clichés réalisée au plus faible grandissement subit une opération d'extraction : les gros nodules sont sélectionnés, et extraits pour se retrouver seuls dans l'image finale. Ces images servent de base à la mesure de leur taille. Le vide laissé par la suppression des nodules non sélectionnés sera ensuite virtuellement comblé en utilisant la 25 granulométrie déterminée par l'analyse de la série réalisée à fort grandissement (voir procédure de réconciliation des données, ci-dessous).

Les images binaires sont ensuite analysées par un module de mesure. On utilise en général de 15 à 20 images d'un même échantillon pour obtenir une statistique représentative. En comptant simplement le nombre de pixels ayant la valeur 1 dans les images, et en rapportant ce nombre au nombre total de pixels des images, on estime le pourcentage surfacique occupé par les sections de nodules (objets) dans la matrice (fond). On mesure la surface de chacun des objets individuels de l'image, et cette surface permet de calculer le diamètre équivalent. La notion de diamètre équivalent permet de s'affranchir de la forme de l'objet : le Déquivalent est le diamètre d'un disque qui aurait la même surface que l'objet mesuré. Seuls les objets complets sont pris en compte (on élimine



les nodules partiellement visibles, c'est-à-dire coupés par les bords de l'image).

Un histogramme Fréquence n_i = f (diamètre équivalent D_{eq i}) est constitué, après une correction statistique des effets de bords dite de 5 MILES & LANTUEJOULS (voir à ce sujet : Michel COSTER & Jean-Louis CHERMANT, "Précis d'Analyse d'Images", Presses du CNRS, 1989).

Les paramètres moyens caractéristiques de la population peuvent être évalués à partir d'une représentation cumulée en nombre :

$$i = k$$

$$\sum n_{i}$$

$$i = 1$$

$$Fk = \frac{1}{N_{T}} = f(D_{eq})$$

15

$$\begin{array}{ll} & \text{i} = i max \\ \text{avec } N_T = & \sum n_i \\ & \text{i} = 1 \end{array}$$

20 Fk étant la fréquence des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deqk,

N_T étant le nombre total de nodules,

ni étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Degi,

i étant l'indice permettant de distinguer les classes de taille,

imax étant le nombre total de classes de l'histogramme (nombre de valeurs différentes de Deq).

Une représentation cumulée en surface

30

25

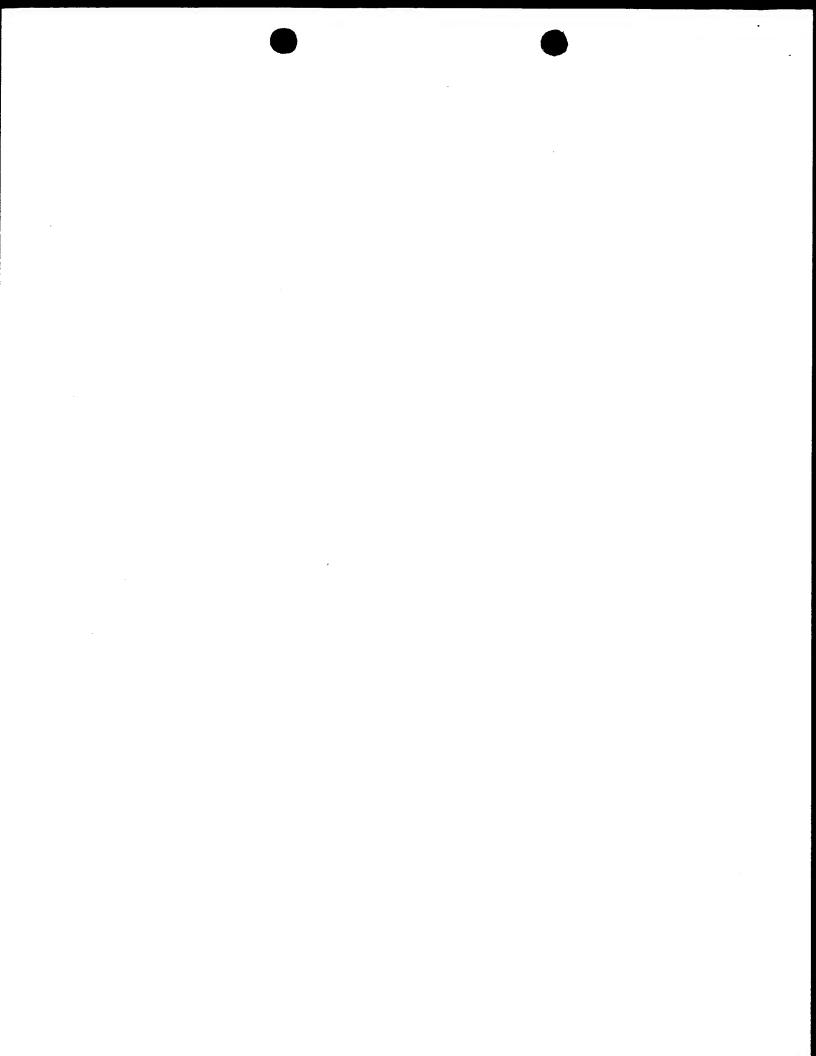
$$FS_{k} = \frac{i = 1}{S_{T}} = f(D_{eq})$$

35

$$avec S_i = n_i \frac{\pi \cdot (D_{eq})^2}{4} \quad i = imax$$

$$et S_T = \sum S_i$$

$$i = 1$$



5

10

FSk étant la fréquence en surface des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deq_k,

S_T étant la surface totale occupée par les nodules pris en compte (non coupés par les bords de l'image),

 n_i étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deq_i ,

S_i étant la surface occupée par les nodules appartenant à la classe de taille définie par Deq_i,

est bien adaptée pour faire apparaître une bimodalité de la population. En effet, la distribution des tailles de particule peut être considérée comme étant bimodale si cette représentation cumulée présente un point d'inflexion.

Lorsque deux grandissements doivent être utilisés pour caractériser

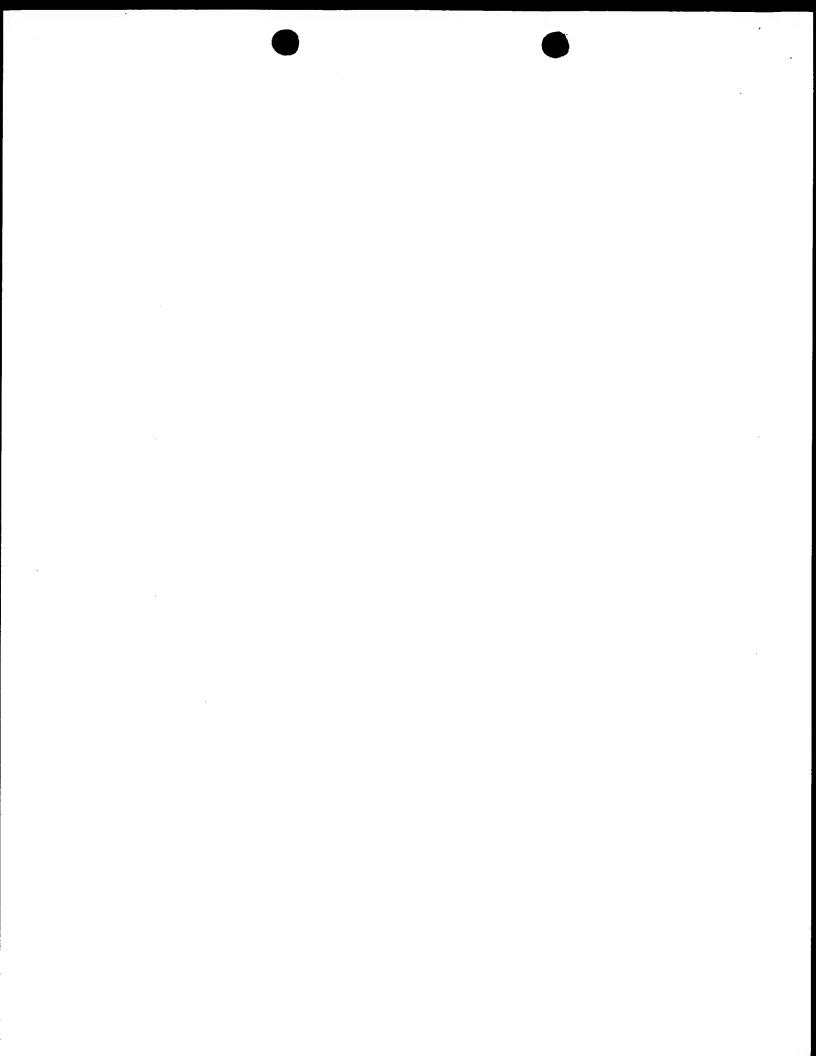
15 les populations nodulaires étalées, une procédure de raccordement des deux jeux de données issus de l'analyse séparée de chaque grandissement [liste des diamètres équivalents] est employée (réconciliation des données). Ce raccordement utilise le rapport des surfaces explorées dans les coupes pour normaliser les deux populations : en prenant comme base la surface explorée pour la détermination de la granulométrie des gros nodules (cumul des surfaces des champs explorées à faible grandissement), la granulométrie des petits nodules [fort grandissement] est utilisée pour reconstituer une population homogène. Le coefficient de proportionnalité entre les deux populations est donné par le rapport suivant :

$$S_1 - S_{\text{nodules}}$$

$$Q = \frac{S_0}{S_0}$$

où S₀ et S₁ sont respectivement les surfaces explorées dans la coupe en fort grandissement et en faible grandissement, et S_{nodules} est la surface occupée par les sections de nodules dans la série de clichés réalisés à faible grandissement. Ce rapport Q est utilisé pour multiplier le nombre d'occurrence des diamètres équivalents déterminés par l'analyse de la série de clichés réalisés à fort grandissement.

Le raccordement des histogrammes ainsi normalisés est effectué en choisissant un seuil de coupure entre les deux jeux de données. Ce seuil



5

est choisi de manière interactive dans la zone de recouvrement des histogrammes.

La population résultante est soumise, après normalisation, aux mêmes calculs que précédemment.

EXEMPLE 1 (comparatif)

Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à la température ambiante, 9470 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 220 g d'une huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par 10 la société ESSO, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076 commercialisé par la société CIBA et 640 g d'un homopolybutadiène de marque Buna CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, ce caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité Mooney ML 15 (1+4) å 100°C de 46 et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène à 25°C de 145 mPa.s. On porte l'agitation à 80 tours par minute. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,9 g de carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle (soit 1,235.10-2 moles) dilué à 75 % en poids dans un hydrocarbure, commercialisé par la société 20 LUPEROX sous la marque Luperox TBIC-M75. La solution est portée à 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue pendant 1h30 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivie grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits 25 prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. Après inversion de phase, l'agitation est diminuée de 80 à 40 tours/min. Après environ 60 % de taux de solide, le contenu du réacteur est transféré dans un surchauffeur à 230°C afin de réticuler l'élastomère (temps de passage : 10 minutes environ) puis dans un dévolatiliseur à 230°C sous un vide de l'ordre de 50 mbar afin d'éliminer l'éthylbenzène et le styrène résiduel. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 1 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 2

			•	
		·		
		· ·		
	¥.			
				,

10

25

30

35

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g (soit 0,93.10⁻² mole) du radical libre stable 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinyloxy (que l'on peut appeler OH-TEMPO) juste avant le chauffage et sauf que la température de polymérisation est fixée à 120°C.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 2 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 3

On procède comme pour l'exemple 2 sauf que l'on ajoute juste avant le chauffage 4,9 g de Luperox TBIC-M75 (soit 2,085.10⁻² mole) à la place des 2,9 g. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 3 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction 15 de leur diamètre équivalent.

EXEMPLE 4

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute avant le chauffage 8,75 g de Luperox TBIC-M75 (soit 3,705.10-2 mole) à la place des 2,9 g, et 4,25 g (soit 2,47.10⁻² mole) d'OH-TEMPO. De plus, la 20 température de polymérisation est fixée à 120°C. Les propriétés de la compositions ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 4 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

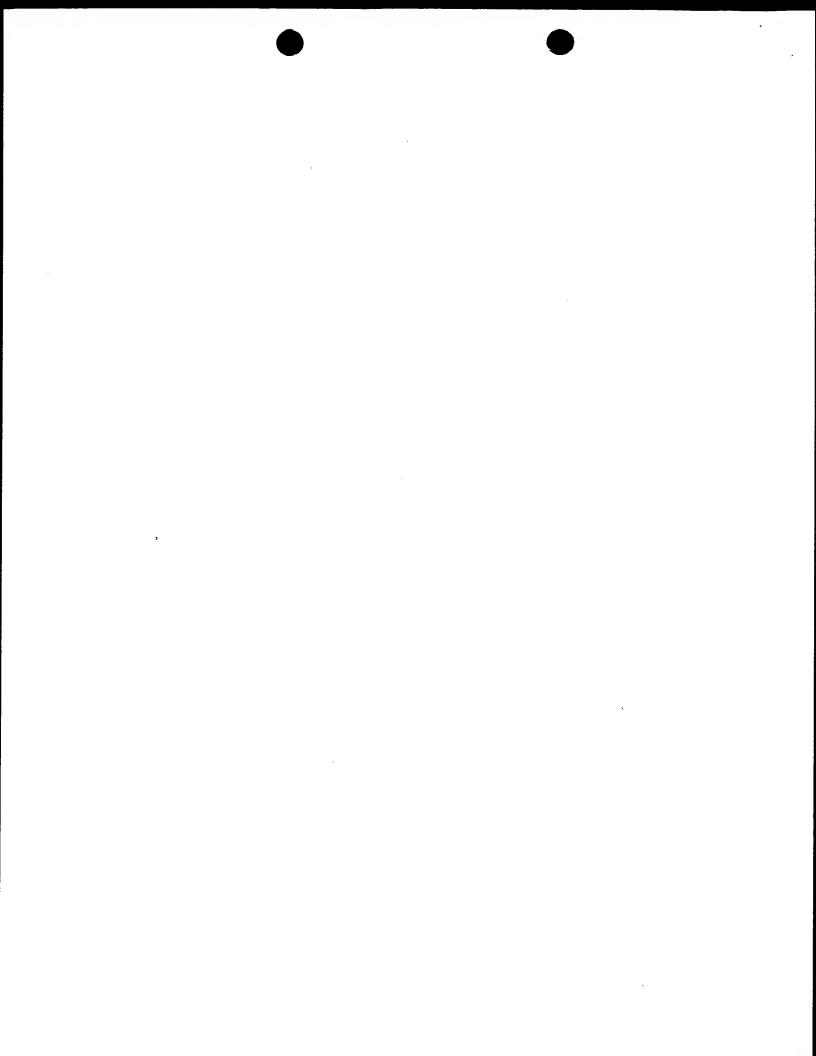
EXEMPLE 5

On procède comme pour l'exemple 1 mais en fixant la température de polymérisation à 120°C et en partant d'une dissolution initiale dont les ingrédients sont dans les quantités suivantes :

- styrène : 9540 g,
- huile minérale Primol 352 : 220 g,
- antioxydant Irganox 1076: 11 g,
- polybutadiène de marque Buna CB HX 565 présentant une masse moléculaire moyenne en poids de 172 500, une polydispersité de 1,6, une viscosité Mooney ML (1+4) à 100°C de 56, et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène, à 25°C, de 44 mPa.s : 570 g,
 - éthylbenzène : 660 g.

Juste avant le chauffage on ajoute à la dissolution :

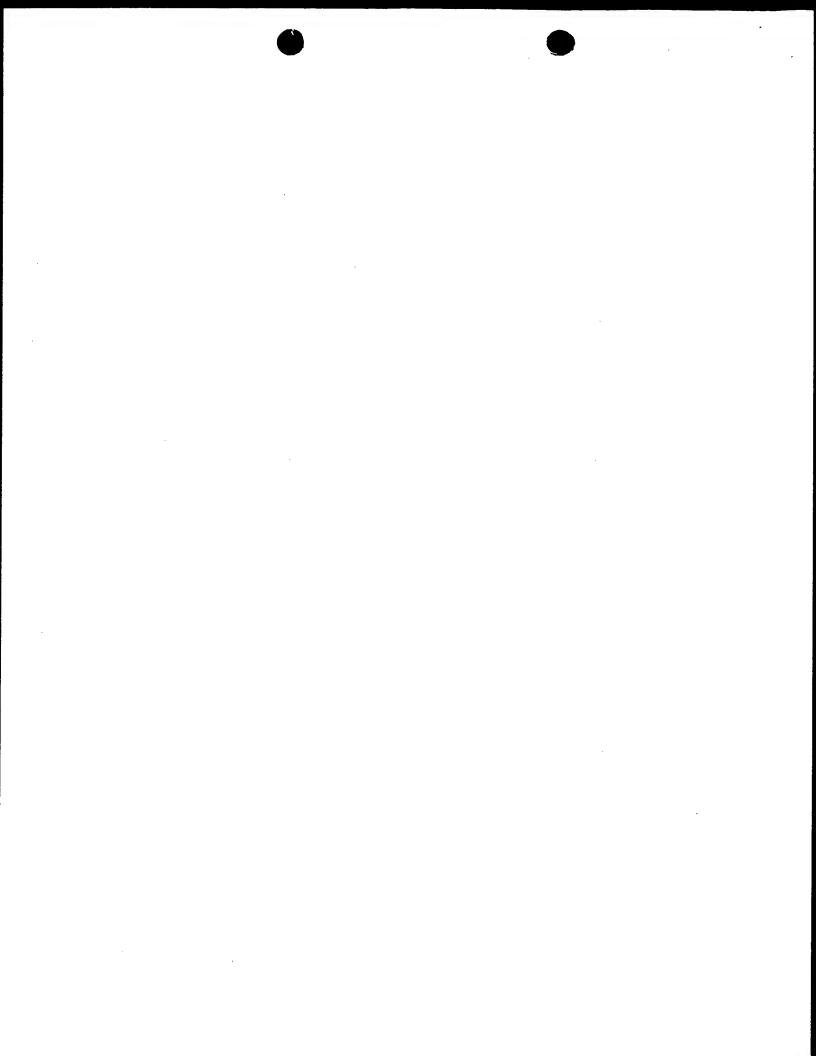
- Luperox TBIC-M75: 8,1 g, soit 3,45.10-2 moles,
- OH-TEMPO: 2,6 g soit 1,51.10⁻² mole.



Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 5 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

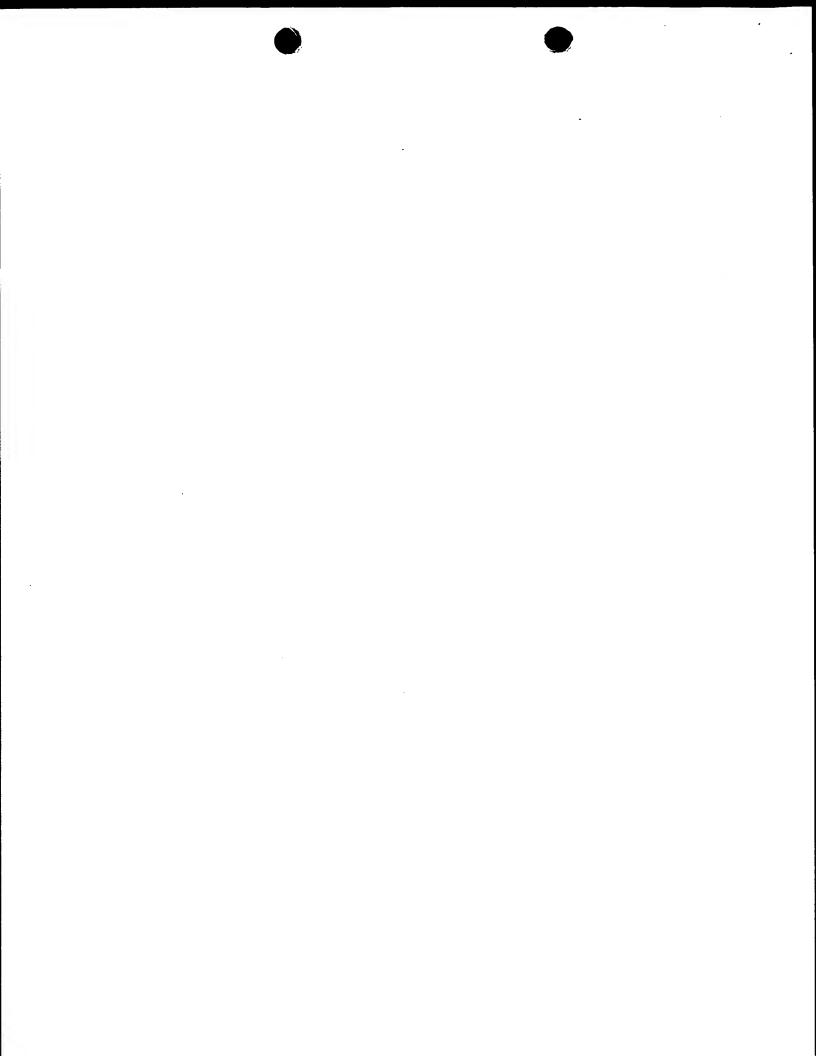
				EXEMPLE Nº		-
L		_	7	ო	4	വ
	UNITE	(comparatif)				
Onstite o' AMORCE IB (AMO)	moles	1,235.10-2	1,235.10-2	2,085.10-2	3,705.10-2	3,45.10-2
COANTIE D'AMONOCAL TREE STABLE (SER)	moles	0	0,93.10-2	0,93.10-2	2,47.10-2	1,51.10-2
(SFR) × FSFR		0	0,38	0,22	0,33	0,22
(AMO) × FAMO						
VISCOSITE DU POLYBUTADIENE A 5 %	mPa.s	145	145	145	145	44
DANS IF STYRENE A 25°C						
OHANTITE DE POI YBUTADIENE (CA)	moles	0,61.10-2	0,61.10-2	0,61.10-2	0,61.10-2	0,53.10-2
(SFR) × FSFR		0	1,5	ر تر	4	2,9
(CA)						
TAUX DE POLYBUTADIENE	%	8,5	8,5	8,5	8,6	8,4
	en poids					
INDICE DE FLUIDITE MIS	g/10 min	2,9	2,6	3,6	10,3	6,4
RESISTANCE AUX CHOCS IZOD	kJ/m²	11,6	14,1	15,4	13	5,3
TEMPERATURE VICAT 1 KG	၁့	94,5	95,0	94,7	95	94,7
BRILLANCE	UB	29	21	40	65	82
TRANSPARENCE (HAZE)	%	80			75	30
				-		

TABLEAU 1



				EXEMPLE N°		
		-	7	က	4	വ
		(comparatif)				
DISTRIBUTION NODULAIRE	Æ	monomodale	bimodale	bimodale	bimodale	monomodale
	ua %	49	22	47	09	100
PARTICULES PRESENTANT	surface					
UN DIAMETRE EQUIVALENT		capsule +	capsule +	capsule +	capsule +	capsule
TATAL O TATAL	morphologie	salami	salami	oignon +	oignon +	
ENIKE O, I EI I AM				labyrinthe	labyrinthe	
	we %	28	6	16	8	•
PARTICULES PRESENTANT	surface					
UN DIAMETRE EQUIVALENT	morphologie	salami	salami	oignon +	oignon +	2
ENTRE 1 ET 1,6 µM				labyrinthe	labyrinthe	
	w en	23	69	37	42	1
PARTICULES PRESENTANT	surface					
UN DIAMETRE EQUIVALENT	morphologie	salami	salami	labyrinthe	labyrinthe	ŧ
superieur A 1,6 µм						

TABLEAU 2



15

25

25 REVENDICATIONS

- 1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une 5 matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que
 - si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,
 - si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-àdire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
 - si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,
 - si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

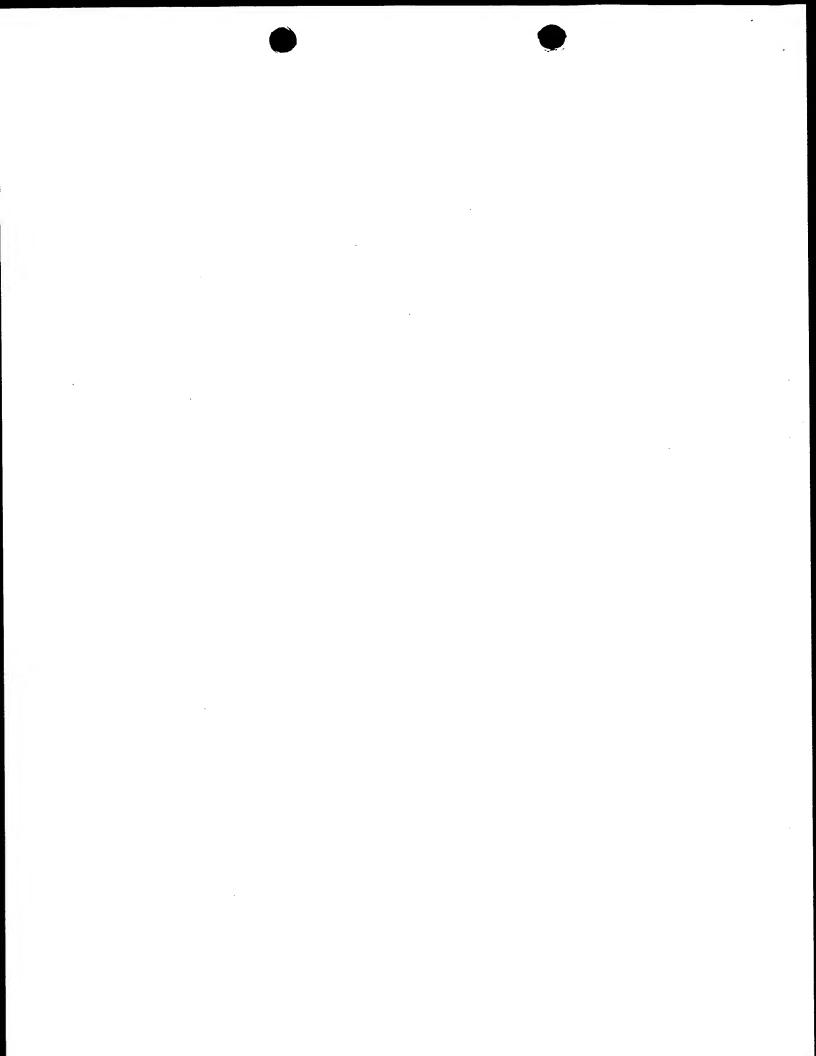
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

 Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

			2	
		i i		
٠.				
2.				

25

- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de 1.10⁻⁵ à 1.10⁻².
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 2 . 10⁻⁴.
- 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 4 . 10⁻⁴.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 6 . 10⁻⁴.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.
 - 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
- 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
- 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
 35 que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,



PCT/FR99/01272

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm.
- 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.

15

20

10

5

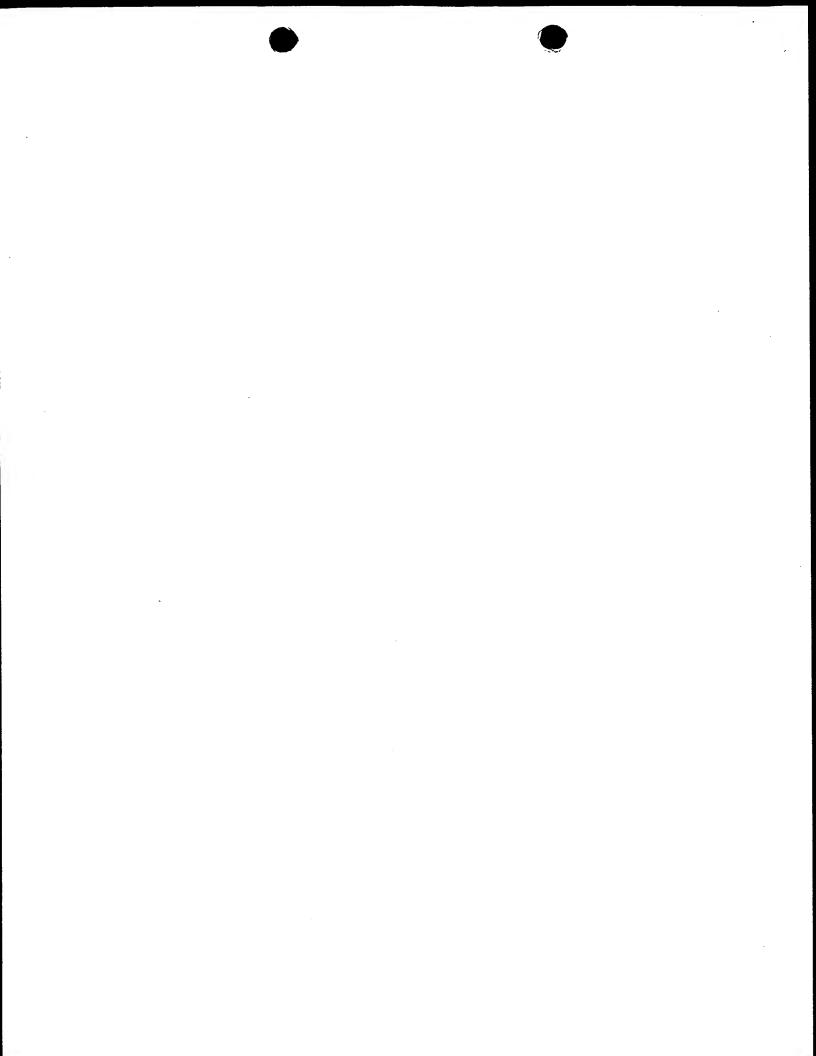
- 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
 que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
 - 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.

30

16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.

35

17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant



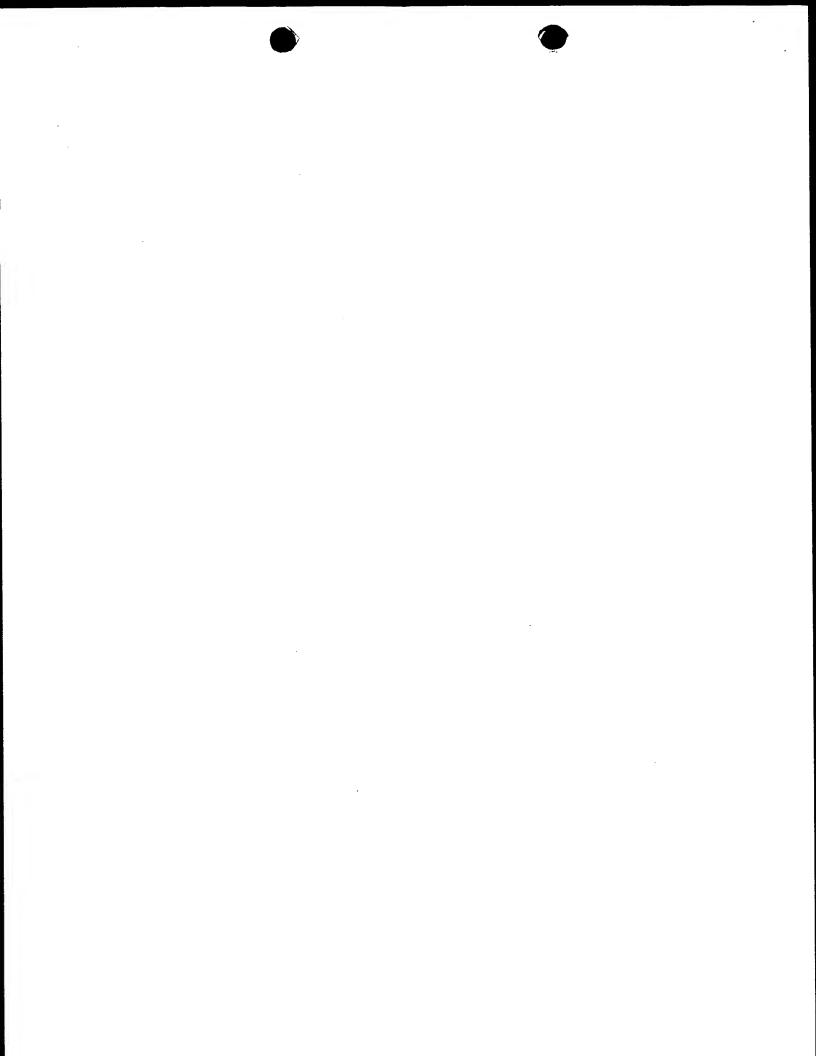
15

20

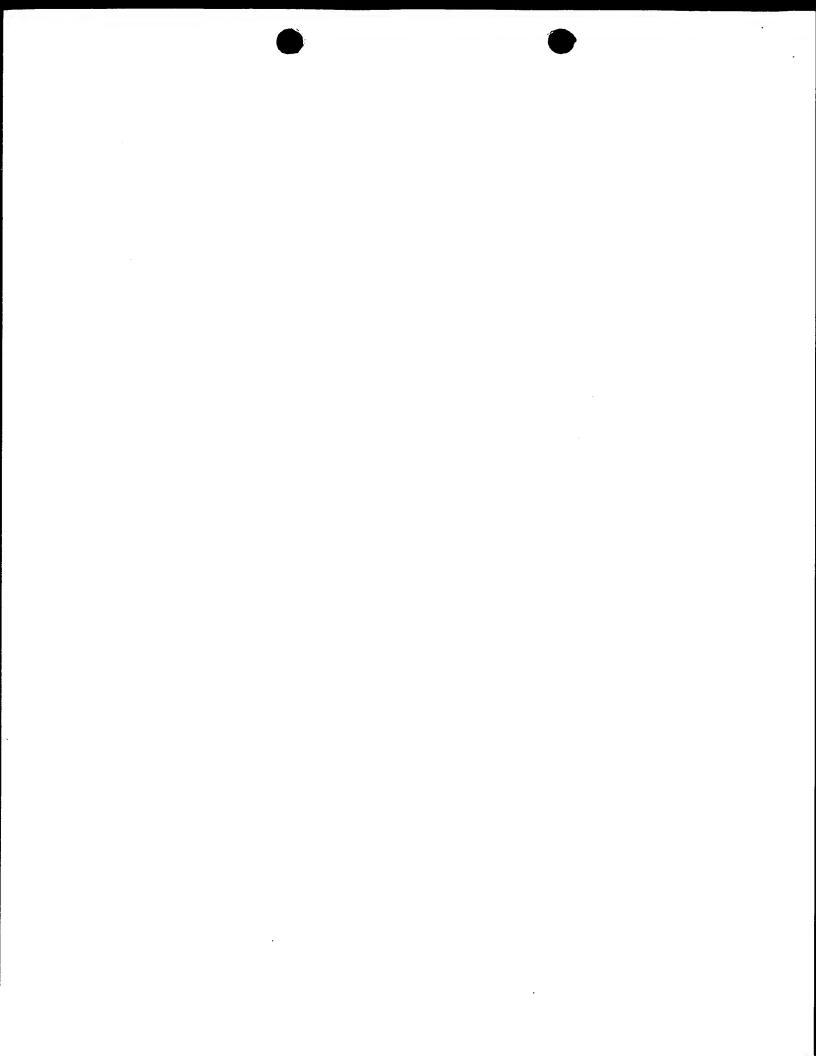
25

de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.

- 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.
- 19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
 - 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
 - 21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.
 - 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
 - 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc.
- 30 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
- 25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que35 l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
 - 26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :



- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.
- 5 27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que T½ 20°C < T < T½ + 20°C dans laquelle T½ représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que $T_{\frac{1}{2}}$ 10°C < T < $T_{\frac{1}{2}}$ + 10°C.
- 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
 - 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 30 33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des
 revendications précédentes.

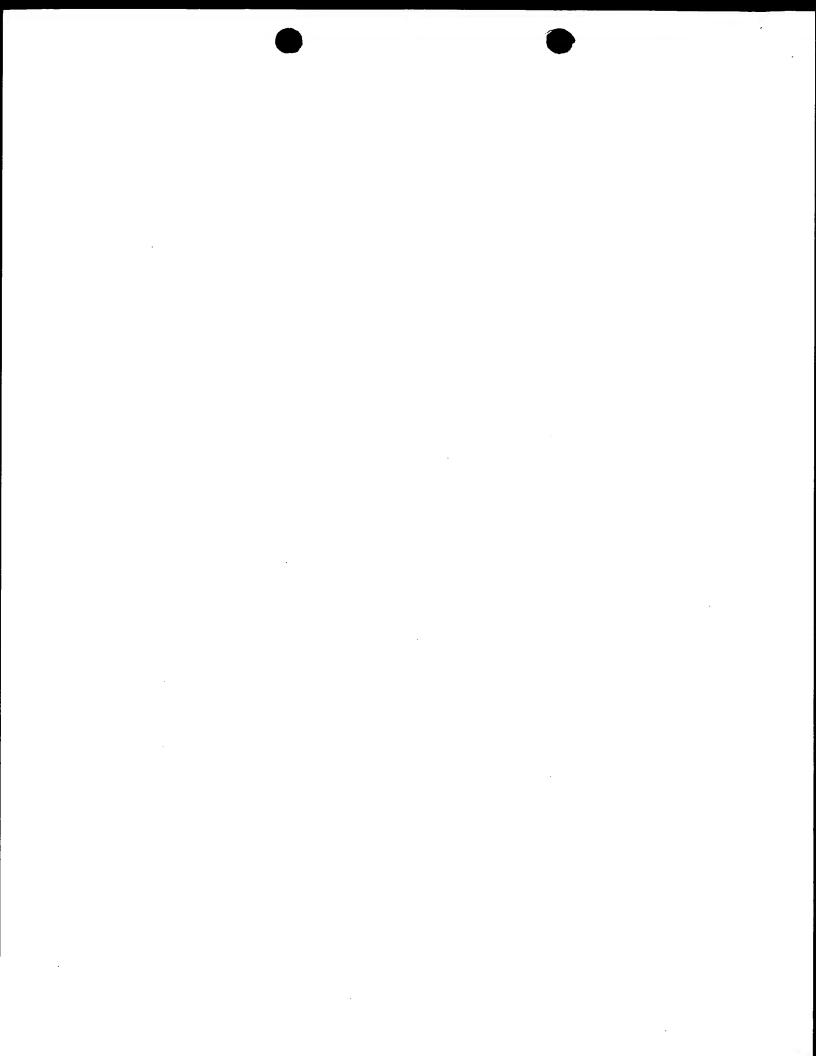


5

20

35

- 35. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,
 - -5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μm.
 - 36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
 - 37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- 25 dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 30 38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
 - 39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15, la température vicat 1 kg est supérieure à 94 et la résistance aux chocs lzod sur barreau entaillé est supérieure à 8.



- 40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5 et la résistance aux chocs lzod sur barreau entaillé est supérieure à 9.
- 5 41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.
- 42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.
- 43. Composition selon l'une des revendications 35 à 40, et 42 caractérisée en ce qu'elle comprend un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère.

		ŗ		
			•	
	×			

1/5 Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1

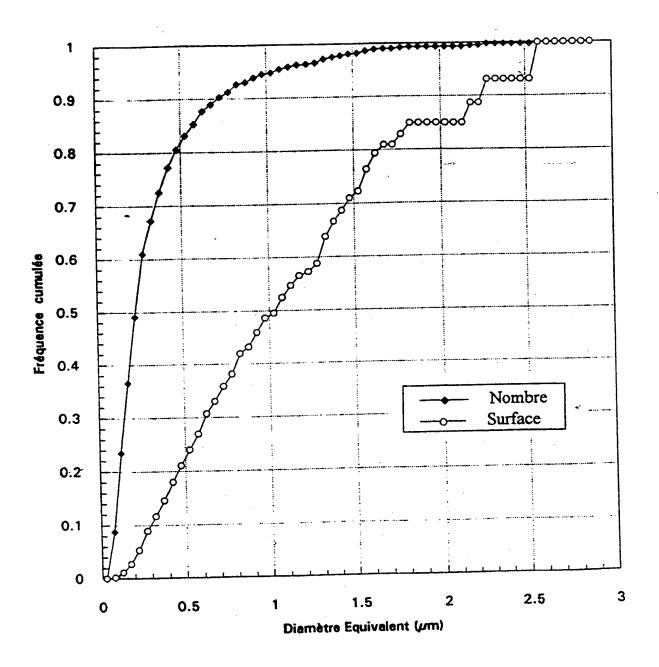


Fig 1

528 Rec'd PCT/PTO 0 1 DEC 2000

2/5
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 2

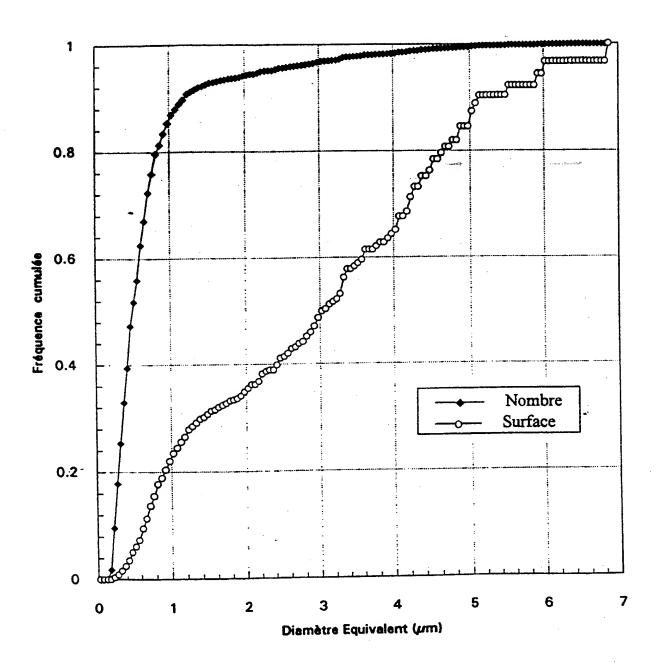


Fig 2

Rec'd PCT/PTO **01** DEC 2000

3/5

Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 3

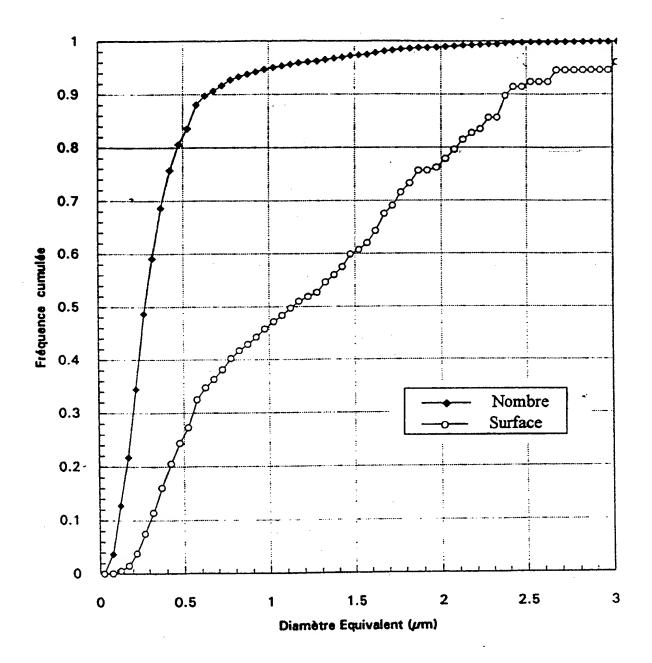


Fig 3

Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 4

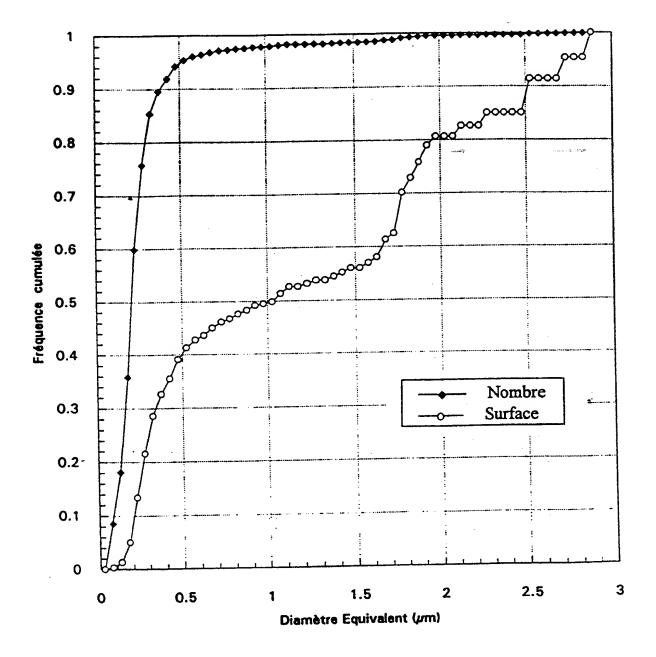


Fig 4

Rec'd PCT/PTO 0 1 DEC 2000

5/5

Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 5

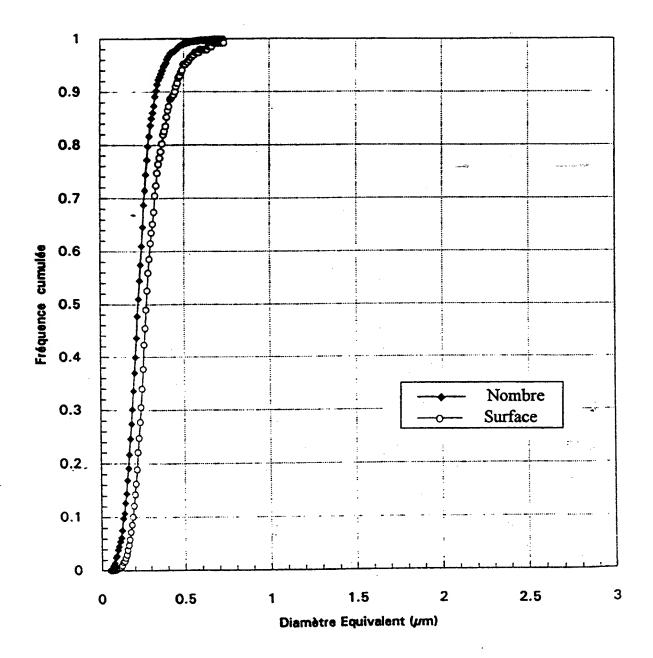


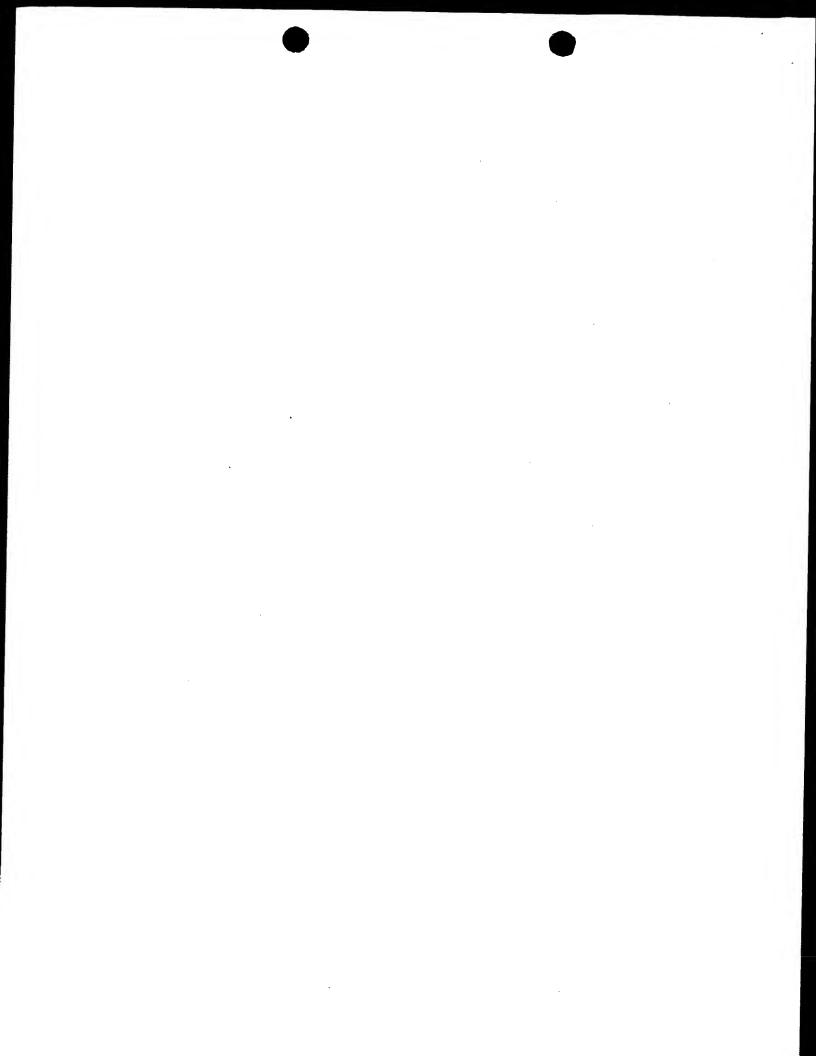
Fig 5

Rec'd PCT/PTO **01** DEC 2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In atlonal Application No PCT/FR 99/01272

PC 6	COSF279/02 COSL51/04 COSF291	/02	
	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	eation and IPC	
FIELDS S	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification system followed by classifit	tion symbols)	
PC 6	COSF COSL	-	
		and decrements are included in the fields se	arcned
ocumentatio	on searched other than minimum documentation to the extent that	SUCH documents are more to	
	the second data h	page and where practical, search terms used	
lectronic da	ata base consulted during the international search (name of data b		·
			,
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
ategory '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
alegoly	Oldinor de destinor		
Р,Х	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA)		1-40,42, 43
, , , .	24 March 1999 (1999-03-24)	•	13
	the whole document		1 10 10
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA)		1-40,42, 43
	14 August 1996 (1996-08-14)	·	73
	cited in the application page 2, line 23 - page 5, line	3; claims	
	1-13; examples 1-7		
		SHEFERFY	1-40,42,
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MC BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (1	[33/-0/-31/	43
	* page 8, line 28 - page 9, lin	ne 11 ;	
	nage 7, lines 20-31 *		
	page 2, line 20 - page 7, line		
		-/	
		X Patent family members are list	ed in annex.
X Fu	urther documents are listed in the continuation of box C.		
° Special	categories of cited documents:	"T" later document published after the if or priority date and not in conflict w	
"A" docu	ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance	cited to understand the principle or invention	theory discerning the
"Е" еапи	er document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or can	
	g date iment which may throw doubts on priority claim(s) or ich is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the	ne claimed invention
l cita	ation or other special reason (as specified)	cannot be considered to involve at	more other such docu-
oth	ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or ler means	ments, such combination being ob in the art.	
"P" doct	ument published prior to the international filing date but er than the priority date claimed	"&" document member of the same pat	
Date of	the actual completion of the international search	Date of mailing of the international	, godinar, report
	15 July 1999 .	27/07/1999	
Norma A	and mailing address of the ISA	Authorized officer	-
1491UG g	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Hammond, A	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir. ational Application No PCT/FR 99/01272

.(Continu	Usation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.						
.agury	Supplied Countries, Will all districtions appropriate and a supplied to the su						
	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27	1-40,42, 43					
	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10	1-40,42, 43					
	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5	1-40,42,					
		÷					

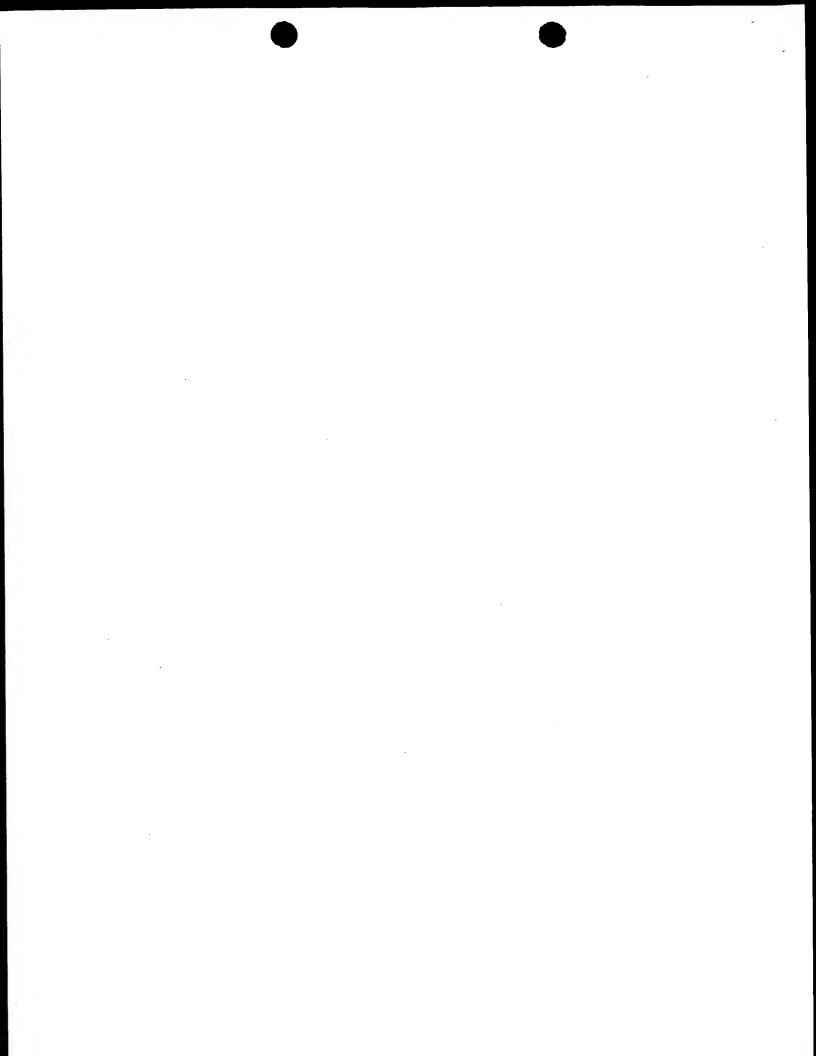
	•		•	·	
				i.	
•					
	*		,		
		t			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In Atlantal Application No PCT/FR 99/01272

	tent document in search report		Publication date		etent family nember(s)	Publication date
EP	0903354	A	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
				FR	2768739 A	26-03-1999
				CN	1214351 A	21-04-1999
				NO	984271 A	22-03-1999
EP	0726280	Α	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
				AT	179186 T	15-05-1999
				AU	4722096 A	27-08-1996
				CA	2168820 A	08-08-1996
				CA	2168821 A	08-08-1996
				CA	2185164 A	15-08-1996
				CN	1134946 A	06-11-1996
				CN	1134945 A	06-11-1996
				CN	1145625 A	19-03-1997
				DE	69602138 D	27-05-1999
				EP	0726289 A	14-08-1996
				ĒΡ	0760824 A	12-03-1997
	•			EP	0832902 A	01-04-1998
				FI	960545 A	08-08-1996
				FΙ	960546 A	08-08-1996
				FĪ	963982 A	04-10-1996
				FR	2730240 A	09-08-1996
				WO	9624620 A	15-08-1996
				JP	8239434 A	17-09-1996
				JP	8239510 A	17-09-1996
				ĴΡ	9511786 T	25-11-1997
			•	NO	960478 A	08-08-1996
				NO.	960479 A	08-08-1996
				NO	964215 A	04-10-1996
				SG	50421 A	20-07-1998
WO	9726944	Α	31-07-1997	US	5775430 A	07-07-1998
				AU	1582697 A	20-08-1997
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	US	5848651 A	15-12-1998
WO	9615166	Α	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
			•	DE	59503546 D	15-10-1998
				EP	0792298 A	03-09-1997
				ES	2120776 T	01-11-1998
				JP	10508651 T	25-08-1998
				US	5910553 A	08-06-1999
WO	9746693	Α	11-12-1997	FR	2749323 A	05-12-1997
	•			AU	3098097 A	05-01-1998
				EP	0910656 A	28-04-1999
	294493	A	02-10-1991	NONE	·	



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 CO8F279/02 CO8L51/04

C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

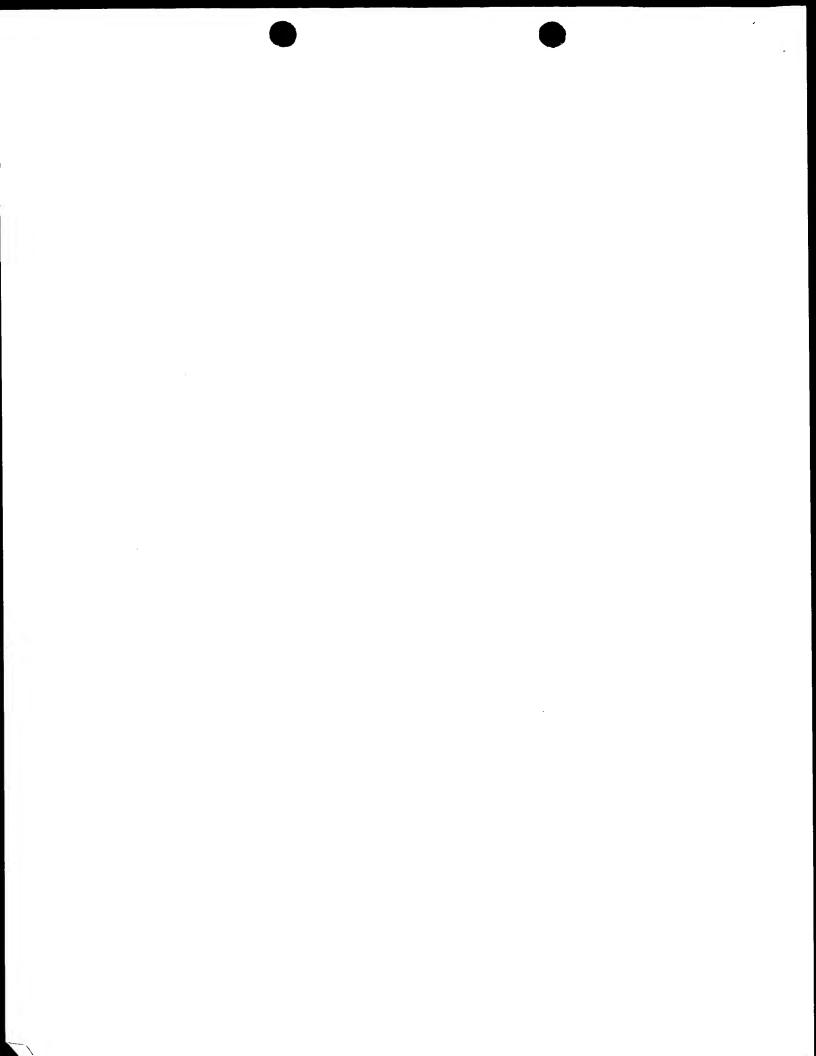
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS							
Catégone °	Identification des documents cités, avec, le cas echéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées					
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier	1-40,42, 43					
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7	1-40,42, 43					
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ;MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2	1-40,42, 43					

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de families de brevets sont indiques en annexe
Catégones spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considére comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de pronté ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divutgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	To document ultérieur publié après la date de depôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas a l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention. "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément. "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive iorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. "&" document qui fait partie de la même famille de brevets.
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 juillet 1999	27/07/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche international Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	e Fonctionnaire autorisé Hammond , A

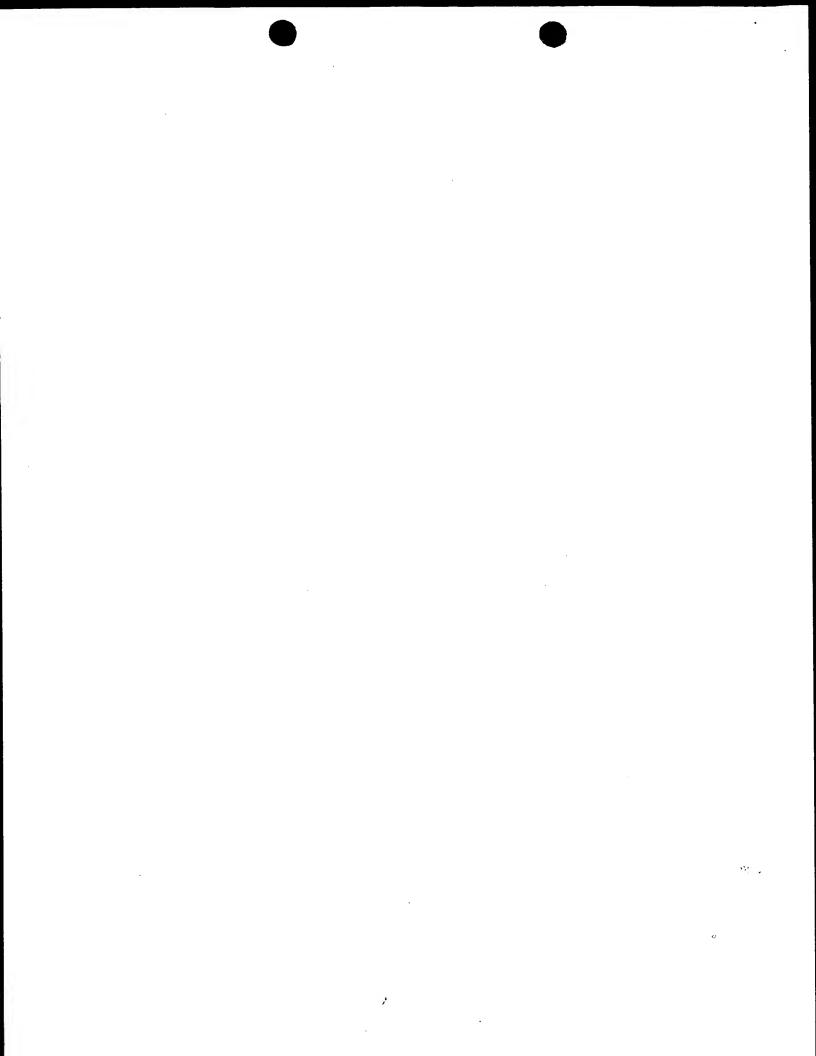


RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C nde Internationale No PCT/FR 99/01272

C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
ategorie '	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	n	o. des revendications vis	ées
(WO 96 15166 A (BASF AG ; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27	-	1-40,42, 43	
(WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10		1-40,42, 43	
(DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5		1-40,42,	
		·		
			•	
				•
		*		
			·	



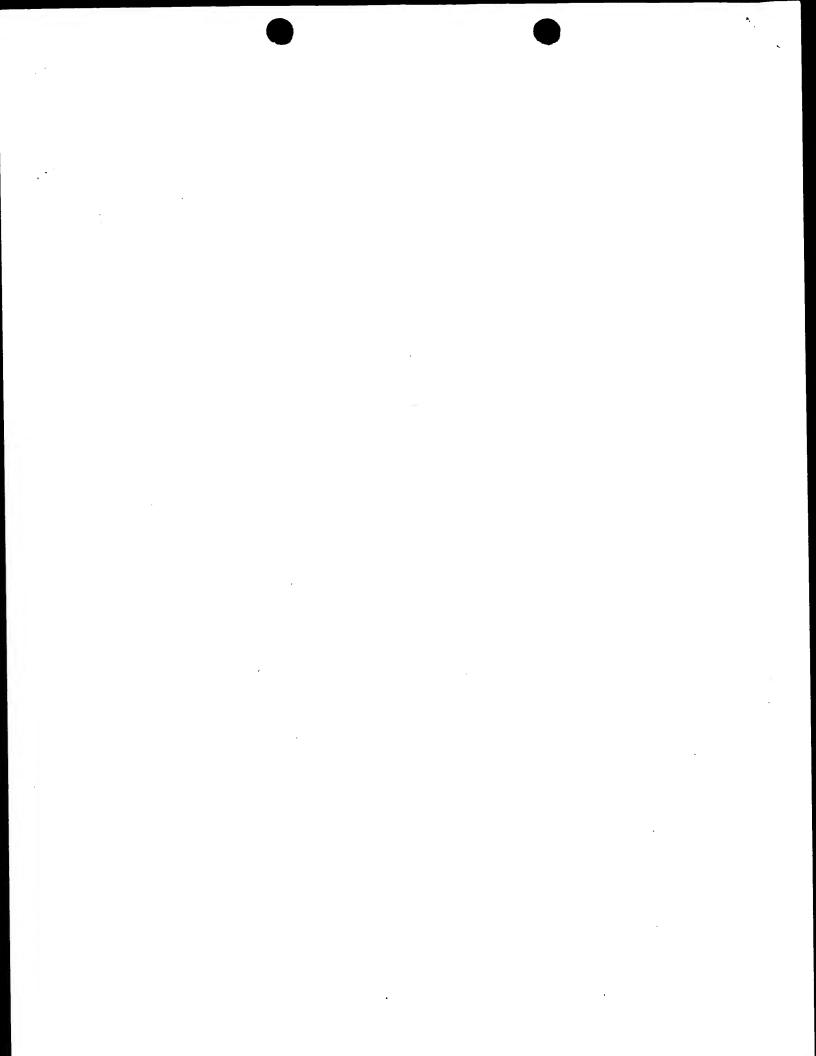


RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D ... ide Internationale No PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication	
EP 0903	3354	A	24-03-1999	FR FR CN NO	2768738 2768739 1214351 984271	A A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726	5280	A	14-08-1996	FR AU CA CA CN CN CN DE EP EP FI FI FR WO JP NO NO	2730241 179186 4722096 2168820 2168821 2185164 1134945 1145625 69602138 0726289 0760824 0832902 960545 960546 963982 2730240 9624620 8239434 8239510 9511786 960478	A T A A A A A A A A A A A A A A A A	09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 04-10-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996
WO 9726	944	Α	31-07-1997	SG US AU US	50421 5775430 1582697 5848651	A A	20-07-1998
WO 9615	166	Α .	23-05-1996	DE DE EP ES JP US		A D A T	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746	693	Α	11-12-1997	FR AU EP	2749323 3098097 0910656	Α	05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 2944	93	Α	02-10-1991	AUCU	N		





ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6: C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 99/62975

(43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01272

(22) Date de dépôt international:

31 mai 1999 (31.05.99)

(30) Données relatives à la priorité: 98/06940 3 juin 1

3 juin 1998 (03.06.98)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).

(74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR). CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,

Publiée

Avec une version révisée du rapport de recherche internationale.

(88) Date de publication de la version révisée du rapport de recherche internationale: 2 mars 2000 (02.03.00)

(54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR

(54) Titre: POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

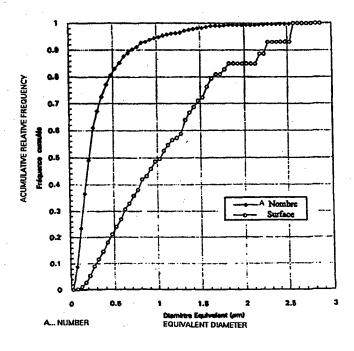
(57) Abstract

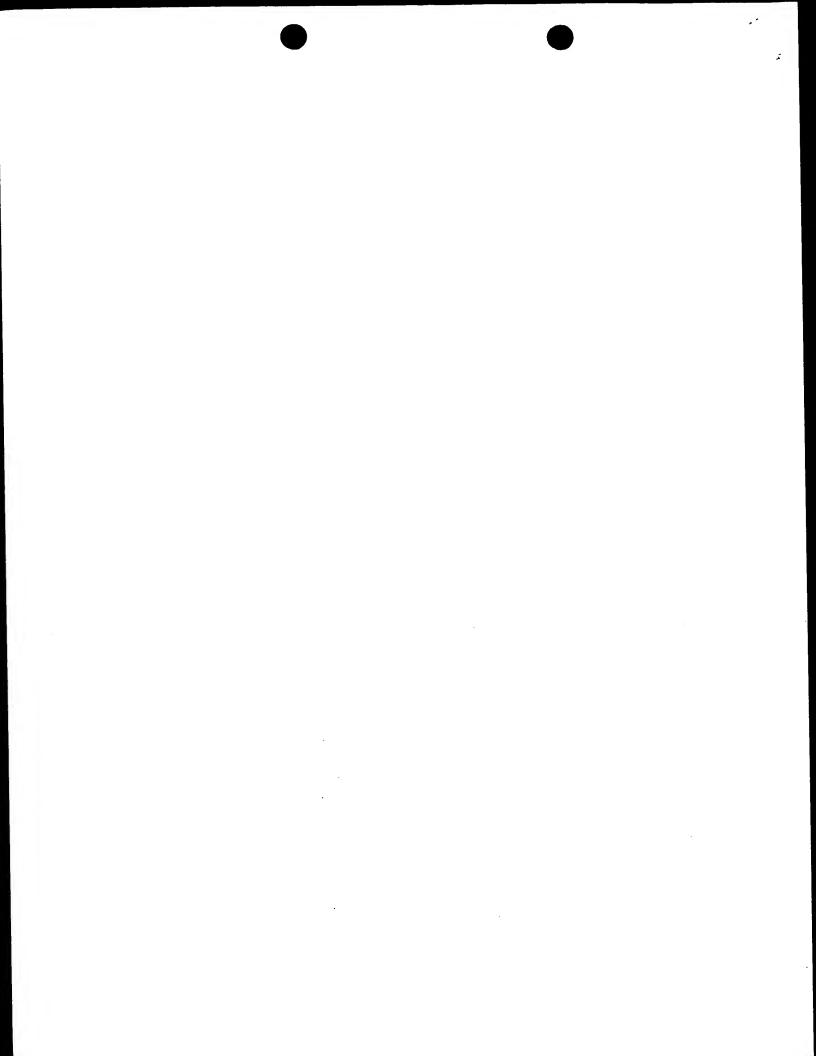
The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that [Fsfr x (SFR)]: [FAMO x (AMO)] ranges from 0.05 to 1, Ffsr and FAMO representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and (SFR) and (AMO) representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que [Fsfr x (SFR)]: [Famo x (AMO)] va de 0,05 à 1, Fsfr et Famo représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et (SFR) et (AMO) représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1
Histogrammes on Nombre et en Surface 2D. exemple 1

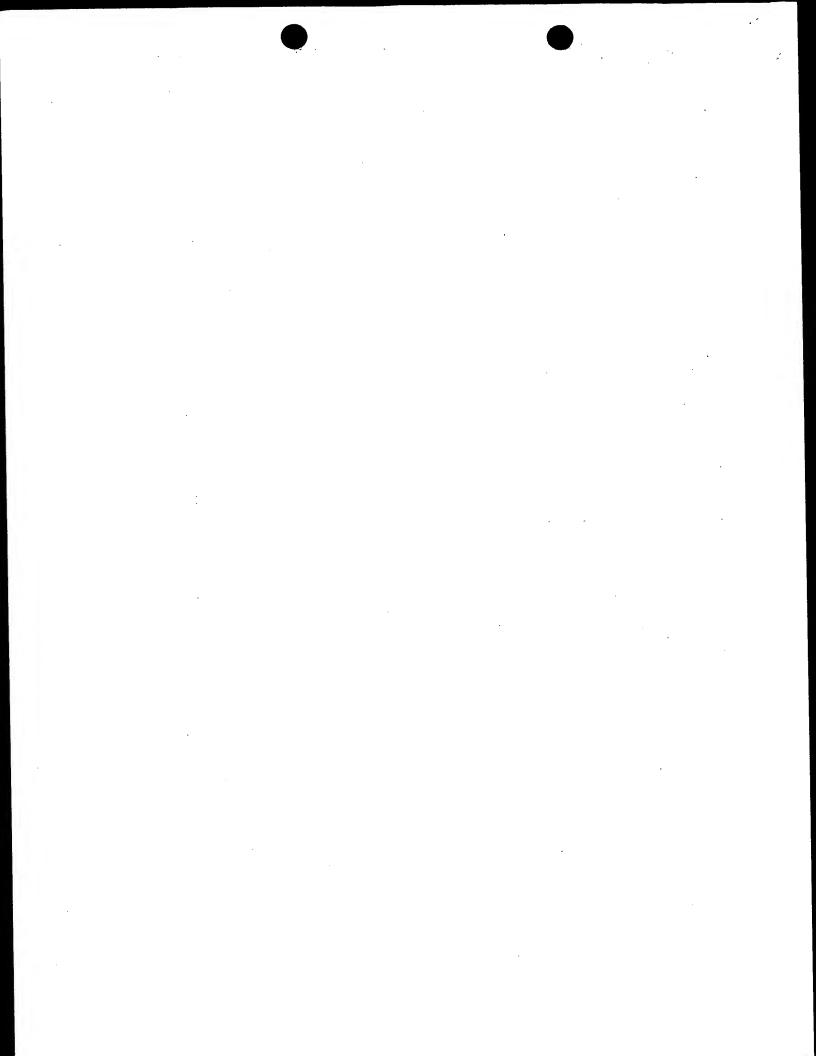




UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

		••			• •		•
AL AM AT AU AZ BA BB BF BG BJ BR CCF CG CCH CCM CCU CCZ DE DK EE	Albanie Arménie Autriche Australie Azerbaldjan Bosnie-Herzégovine Barbade Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin Brésil Bélarus Canada République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Chine Cuba République tchèque Allemagne Danemark Estonie	ES FI FR GA GB GE GH GN HU IE IL IS IT JP KE KG KP LC LI LK LR	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Géorgie Ghana Guinée Grèce Hongrie Irlande Israël Islande Italie Japon Kenya Kirghizistan République populaire démocratique de Corée République de Corée Kazakstan Sainte-Lucie Liechtenstein Sri Lanka Libéria	LS LT LU LV MC MD MG MK MI MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	Lesotho Lituanie Luxembourg Lettonie Monaco République de Moldova Madagascar Ex-République yougoslave de Macédoine Mali Mongolie Mauritanie Malawi Mexique Niger Pays-Bas Norvège Nouvelle-Zélande Pologne Portugal Roumanie Fédération de Russie Soudan Suède Singapour	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW	Slovénie Slovaquie Sénégal Swaziland Tchad Togo Tadjikistan Turkménistan Turquie Trinité-et-Tobago Ukraine Ouganda Etats-Unis d'Amérique Ouzbékistan Viet Nam Yougoslavie Zimbabwe



Inter nal Application No PCT/FR 99/01272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F279/02 C08L51/04

C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

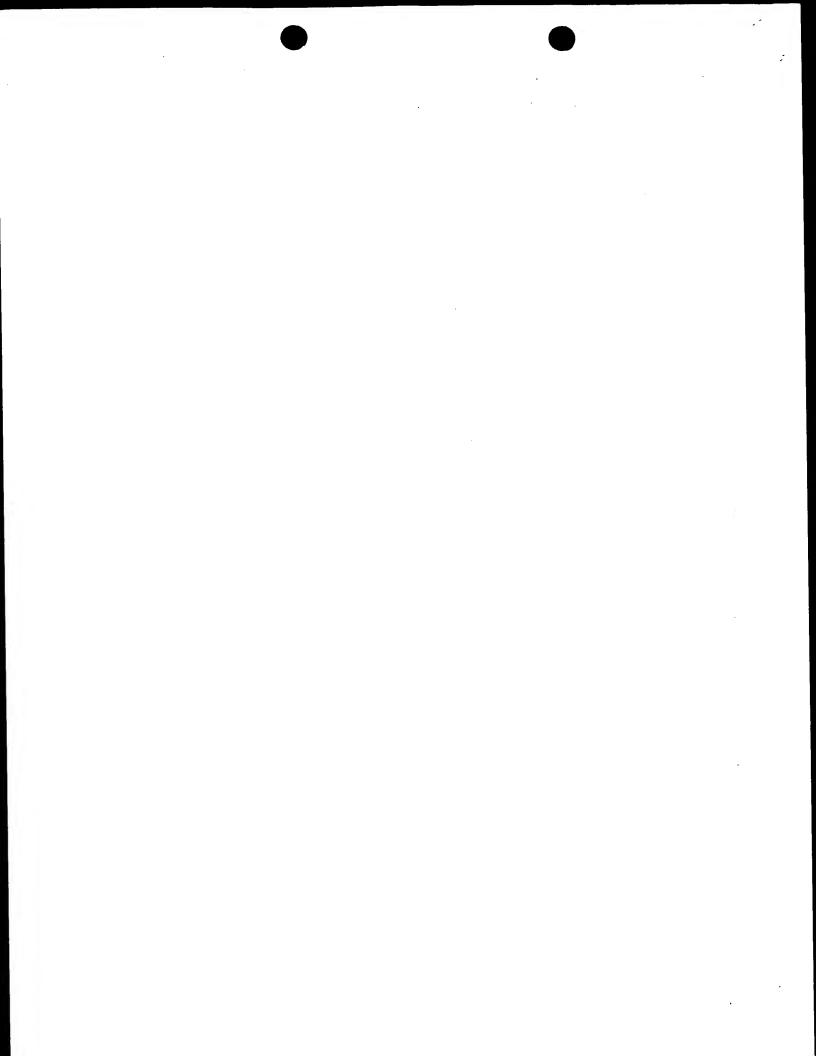
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

SA) 1-40,42, 43 SA) 1-40,42, 43 ne 3; claims
SA) 1-40,42, 43
43
1-40,42, 1 ine 11; ne 2

X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 January 2000	2 7. 07. 1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hammond, A



INTER TIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No

C.(Continua	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	0/01272	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
х	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2*	1-40,42, 43	
x	page 4, line 10-27 WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10	1-40,42, 43	
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5	1-40,42, 43	
	ave		

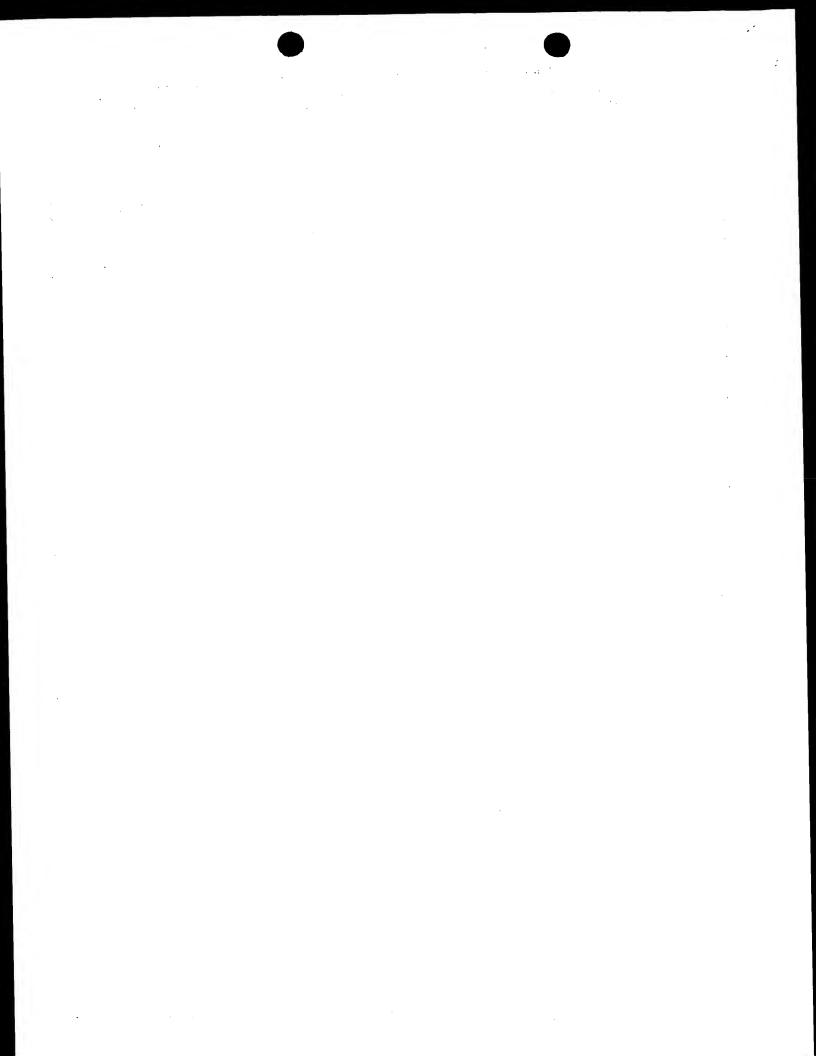
				<i>‡</i>
	• • •			
,				
	•			
	•			
	**			-
	•	•		
	·			

INTERESTIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern nal Application No PCT/FR 99/01272

Petert de		T		PCT/FR	99/01272
Patent document cited in search repo	ort	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0903354	Α	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
			FR	2768739 A	26-03-1999
•			CN	1214351 A	21-04-1999
•			JP	11147912 A	02-06-1999
			NO	984271 A	22-03-1999
EP 0726280	A	14-08-1996			
J. 0720200	^	14-00-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
			AT AT	187182 T	15-12-1999
			AU	179186 T	15-05-1999
			CA	4722096 A	27-08-1996
	•		CA	2168820 A	08-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996
			CN	2185164 A	15-08-1996
			. CN	1134946 A	06-11-1996
		•	CN	1134945 A	06-11-1996
			DE	1145625 A	19-03-1997
			DE	69602138 D	27-05-1999
			DE	69602138 T	25-11-1999
			EP	69605334 D	05-01-2000
			EP	0726289 A 0760824 A	14-08-1996
			EP	0760824 A 0832902 A	12-03-1997
			ES		01-04-1998
			FI		16-08-1999
			FÎ		08-08-1996
			FΪ	960546 A 963982 A	08-08-1996
			FR	2730240 A	04-10-1996
			WO	9624620 A	09-08-1996
			JP	8239434 A	15-08-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996 17-09-1996
			JP	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996
			NO	960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
			SG	50421 A	20-07-1998
		•	SG	64857 A	25-05-1999
			US	5919871 A	06-07-1999
WO 9736944	Α	09-10-1997	~	445555	
		07-10-133/	UA	1975697 A	22-10-1997
			AU AU	711277 B	07-10-1999
			CN	2594697 A	22-10-1997
			CN	1214705 A	21-04-1999
			EP	1215402 A	28-04-1999
			EP EP	0889918 A	13-01-1999
			HU	0889890 A	13-01-1999
ش.			PL	9902432 A	29-11-1999
			PL	329114 A	15-03-1999
			MO	329115 A 9736894 A	15-03-1999
			US	5721320 A	09-10-1997
					24-02-1998
UO OCICICA	Α	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
WO 9615166			DE	59503546 D	15-10-1998
WO 9615166		•			
WO 9615166		•	EP	0792298 A	03-09-1997
WO 9615166			ES	2120776 T	03-09-1997 01-11-1998
WO 9615166				0792298 A 2120776 T 10508651 T 5910553 A	03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998

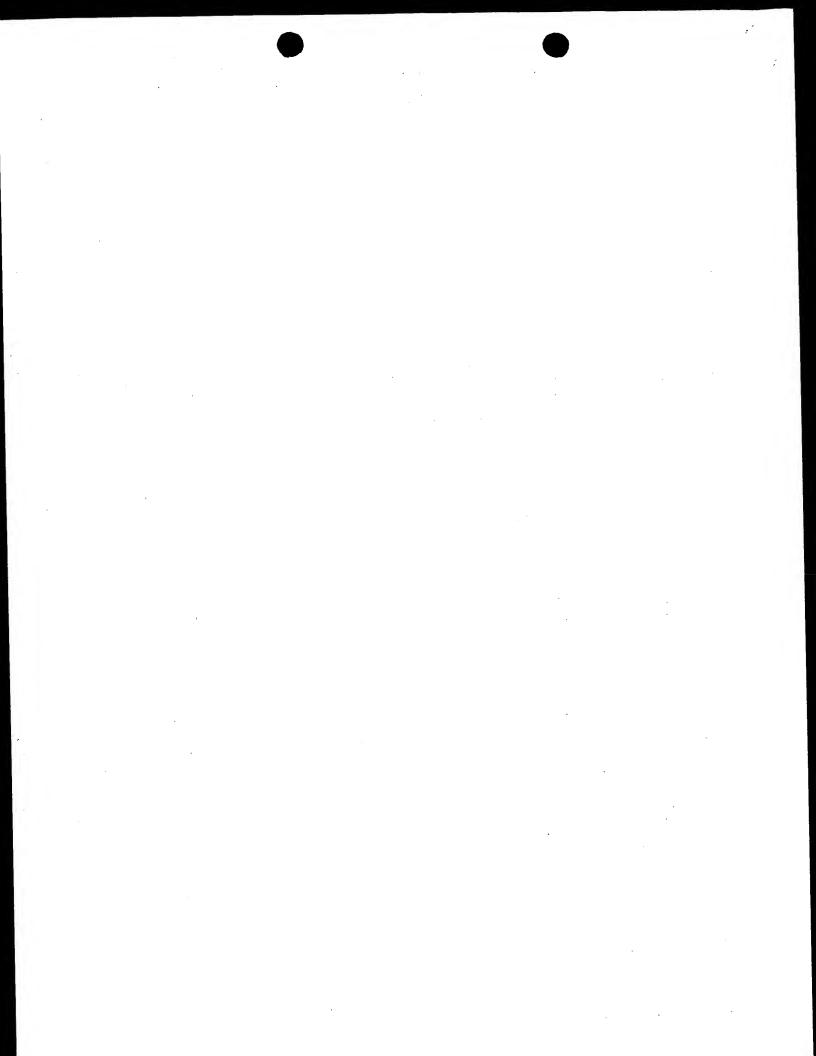


INTERATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interi nal Application No PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493 A	02-10-1991	NONE	





Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F279/02 C08L51/04

C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

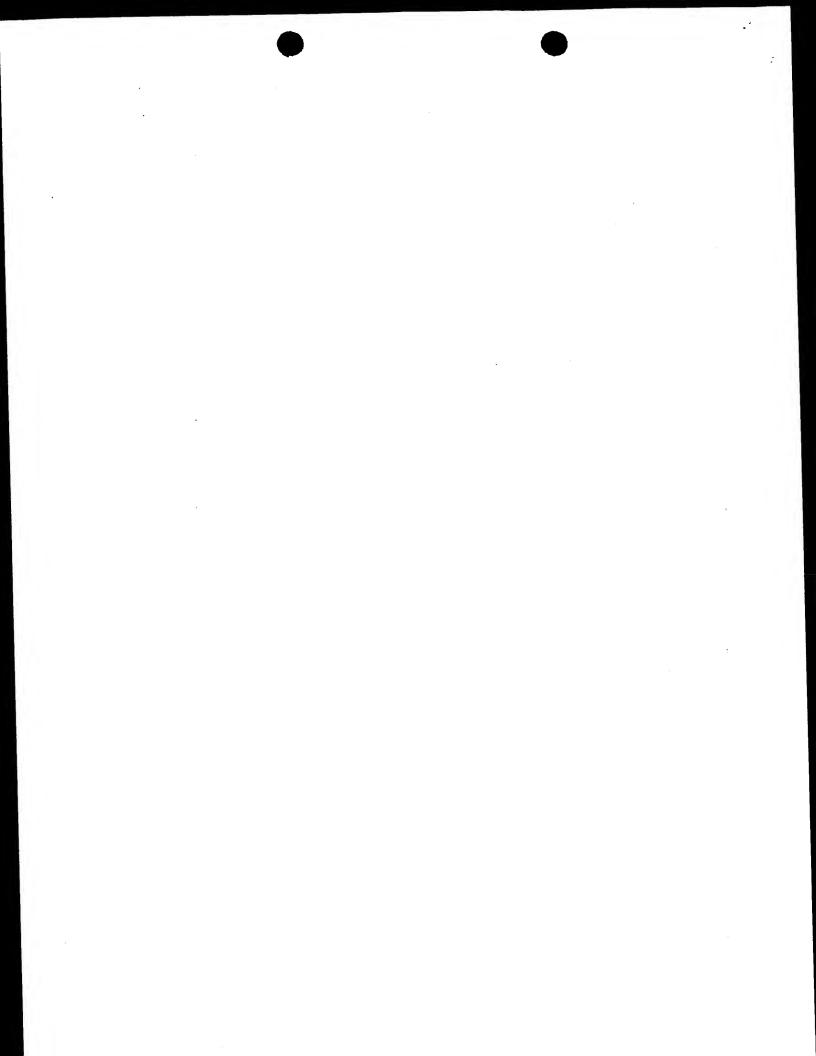
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 COSF COSL

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier	1-40,42,
x .	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 -page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7	1-40,42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 -page 7, ligne 2	1-40,42, 43
Y Voir la	suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Y Les documents de familles	de brevets sont indiqués en annexe

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités: *A° document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international	T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais	X° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément Y° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive loraque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier & document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 janvier 2000	2 7 07 1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Hammond, A



RAPPORT DE RIFIERCHE INTERNATIONALE

Deman internationale No PCT/rR 99/01272

atégorie °	ldentification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no. des revend					
	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27	1-40,42, 43				
	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10	1-40,42, 43				
,	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5	1-40,42, 43				
To compare the second second						

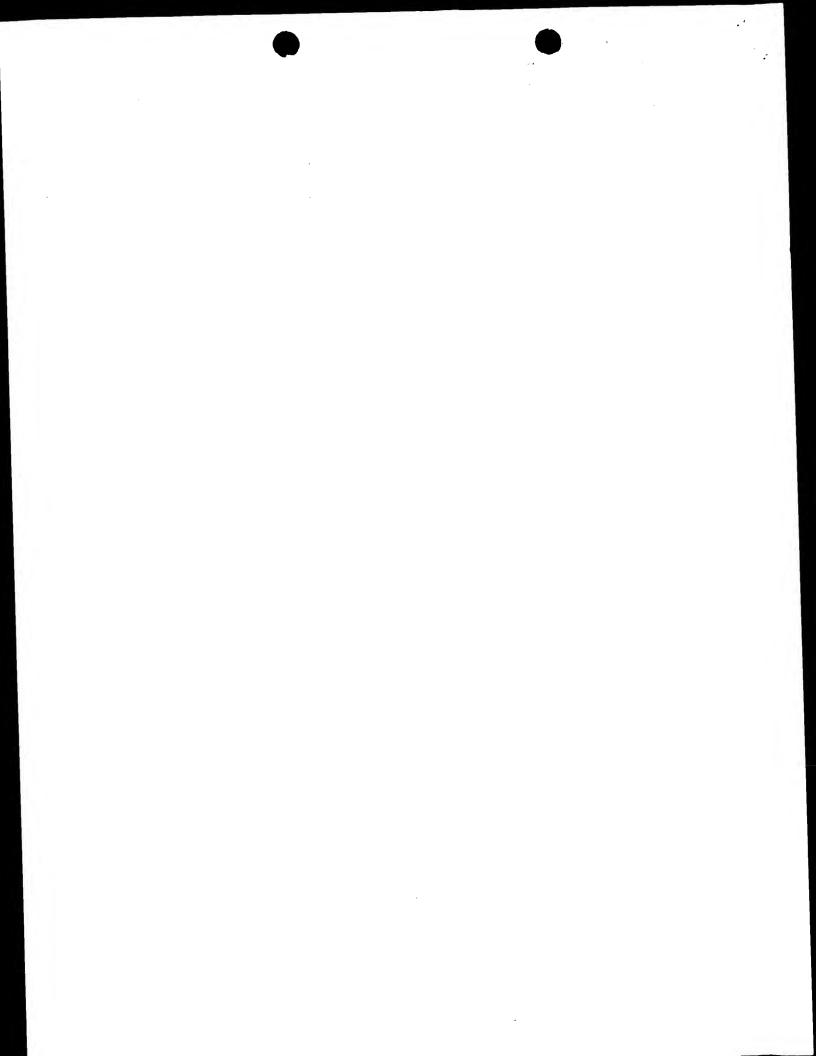
		•	
		e e ^t	
100			

RAPPORT DE RESERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de tamilles de brevets

Demar Internationale No PCT/FR 99/01272

Document bre au rapport de re	vet cité cherche	Date de publication	fa	Membre(s) de la umille de brevet(s)	99/01272 Date de
EP 09033!		<u></u>	· I · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		publication
Er 03033;	54 A	24-03-1999	FR		26-03-1999
			FR		26-03-1999
•			CN	1214351 A	21-04-1999
			JP	11147912 A	02-06-1999
			NO	984271 A	22-03-1999
EP 072628	80 A	14-08-1996	FR	2730241 A	
			AT		09-08-1996
	-		AT	187182 T 179186 T	15-12-1999
			AU	4722096 A	15-05-1999
			CA	2168820 A	27-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996 08-08-1996
			CA	2185164 A	15-08-1996
			CN	1134946 A	06-11-1996
			CN	1134945 A	06-11-1996
			CN	1145625 A	19-03-1997
	•		DE	69602138 D	27-05-1999
			DE	69602138 T	25-11-1999
		:	DE	69605334 D	05-01-2000
			EP	0726289 A	14-08-1996
		•	EP	0760824 A	12-03-1997
			EP	0832902 A	01-04-1998
			ES FI	2132886 T	16-08-1999
			FI	960545 A	08-08-1996
	•		FI	960546 A	08-08-1996
			FR	963982 A 2730240 A	04-10-1996
			WO	2730240 A 9624620 A	09-08-1996
			JP	8239434 A	15-08-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996 17-09-1996
			JP	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996
			NO	960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
		•	SG	50421 A	20-07-1998
			SG	64857 A	25-05-1999
			US	5919871 A	06-07-1999
WO 9736944	Α	09-10-1997	AU	1975697 A	22 10 1007
			AU	711277 B	22-10-1997
			AU	2594697 A	07-10-1999 22-10-1997
			CN	1214705 A	21-04-1999
			CN	1215402 A	28-04-1999
			EP	0889918 A	13-01-1999
			EP	0889890 A	13-01-1999
	5		HU	9902432 A	29-11-1999
			PL	329114 A	15-03-1999
	•	•	PL	329115 A	15-03-1999
			WO	9736894 A	09-10-1997
			US	5721320 A	24-02-1998
WO 9615166	Α	23-05-1996	DE	4440675 A	15 66
			DE	59503546 D	15-05-1996
			EP	0792298 A	15-10-1998
			ES	2120776 T	03-09-1997
		•	JP	10508651 T	01-11-1998
					25-08-1998
		•_	US	5910553 A	08-06-1999

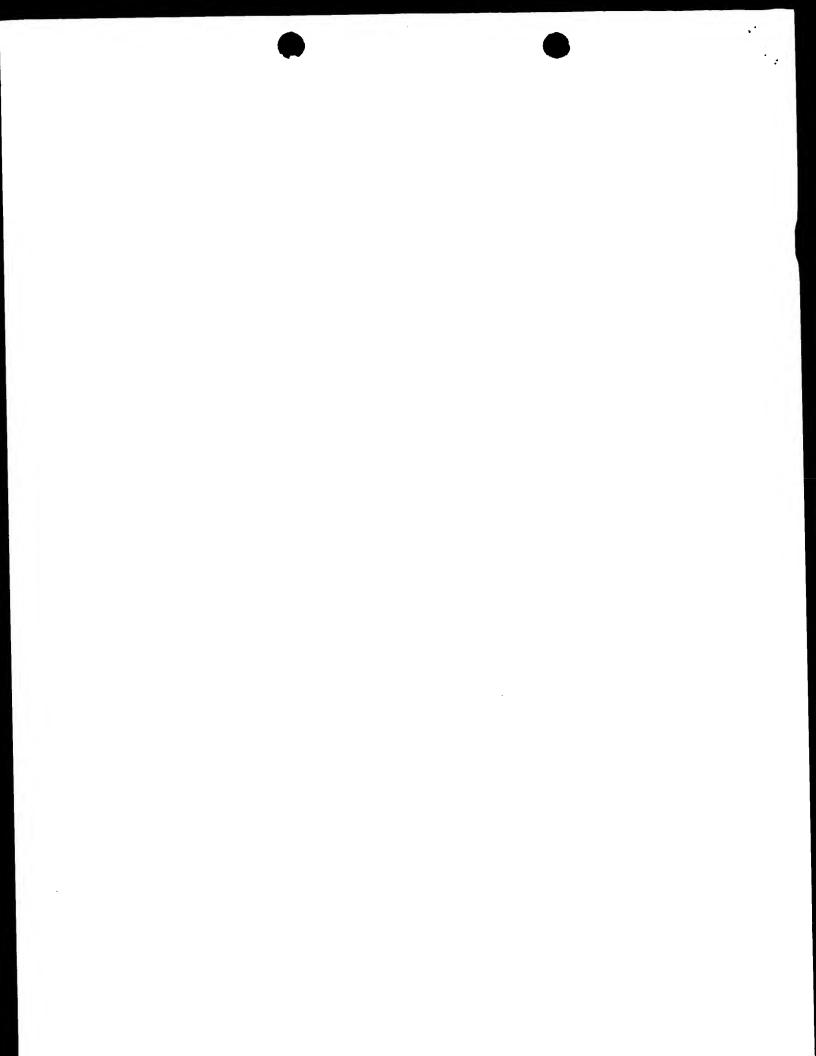


RAPPORT DE RIFERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...embres de familles de brevets

Deman Internationale No PCT/ rR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO 9746593	Α	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999	
DD 294493	Α	02-10-1991	AUCUN		



MH

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



WO 99/62975

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :
C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02

(11) Numéro de publication internationale:

- (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FF
 - PCT/FR99/01272
- (22) Date de dépôt international:
- 31 mai 1999 (31.05.99)
- (30) Données relatives à la priorité: 98/06940 3 juin 1998 (03.06.98) FR
- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).
- (74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec une version révisée du rapport de recherche internationale.

(88) Date de publication de la version révisée du rapport de recherche internationale: 2 mars 2000 (02.03.00)

- (54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR
- (54) Titre: POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

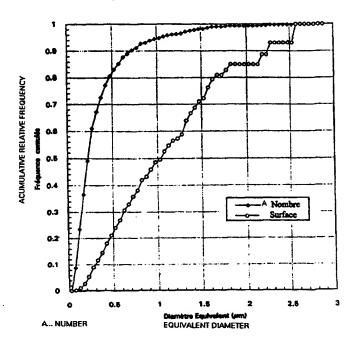
(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that [Fsfr x (SFR)]: [Famo x (AMO)] ranges from 0.05 to 1, Ffsr and Famo representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and (SFR) and (AMO) representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que [Fsfr x (SFR)]: [Famo x (AMO)] va de 0,05 à 1, Fsfr et Famo représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et (SFR) et (AMO) représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1 Histogrammes on Nombre et en Surface 2D. exemple 1



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaīdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	ΙE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Салада	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		•
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		



Inten nal Application No PCT/FR 99/01272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F279/02 C08L51/04

CO8F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COSF COSL

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document	1-40,42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 -page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7	1-40,42, 43
x	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 October 1997 (1997-10-09) * page 8, line 28 - page 9, line 11; page 7, lines 20-31* page 2, line 20 -page 7, line 2	1-40,42, 43

X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.				
Special categories of cited documents :					
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention				
"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone				
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document is combined with one or more other, such docu-				
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report				
6 January 2000	2 7. 07. 1999				
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlean 2	Authorized officer				
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Hammond, A				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No
PCT/FR 99/01272

WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 Relevant to claim No. 1-40,42, 43 1-40,42, 43 1-40,42, 43	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 1-40,42, 43 DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) 43			1/FR 99/012/2
EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) 43 43 1-40,42, 43	EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) 43 43 1-40,42, 43			Relevant to claim No.
WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 1-40,42, 2 October 1991 (1991-10-02) 43	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) 1-40,42, 43	X	EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2*	
2 October 1991 (1991-10-02) 43	2 October 1991 (1991-10-02) 43	X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11)	
·		X	2 October 1991 (1991-10-02)	

2

INTERNA NAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 99/01272

Patent document		Publication		Patent family	Publication
cited in search report		date		member(s)	date
EP 0903354	Α	24-03-1999	FR	2768738 A	26 02 1005
			FR	2768739 A	26-03-1999 26-03-1999
			CN	1214351 A	21-04-1999
			JP	11147912 A	02-06-1999
			NO	984271 A	22-03-1999
ED 0726000		14 00 455			
EP 0726280	Α	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
			AT	187182 T	15-12-1999
			AT	179186 T	15-05-1999
			AU	4722096 A	27-08-1996
			CA CA	2168820 A	08-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996
			CN	2185164 A 1134946 A	15-08-1996
			CN		06-11-1996
			CN	1134945 A 1145625 A	06-11-1996
			DE	69602138 D	19-03-1997
			DE	69602138 T	27-05-1999 25-11-1999
			DE	69605334 D	05-01-2000
			ĒΡ	0726289 A	14-08-1996
			EP	0760824 A	12-03-1997
			EP	0832902 A	01-04-1998
			ES	2132886 T	16-08-1999
			FI	960545 A	08-08-1996
			FI	960546 A	08-08-1996
			FI	963982 A	04-10-1996
			FR	2730240 A	09-08-1996
			WO	9624620 A	15-08-1996
			JP JP	8239434 A	17-09-1996
			JP	8239510 A 9511786 T	17-09-1996
			NO	9511786 T 960478 A	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996 08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
			SG	50421 A	20-07-1998
			SG	64857 A	25-05-1999
			US	5919871 A	06-07-1999
WO 9736944	 А	09-10-1997	^	1075507 4	00.10
	• •	02 TO-T33/	AU AU	1975697 A 711277 В	22-10-1997
			AU	2594697 A	07-10-1999
			CN	1214705 A	22-10-1997 21-04-1999
			CN	1215402 A	21-04-1999 28-04-1999
			ĒΡ	0889918 A	13-01-1999
			ĒΡ	0889890 A	13-01-1999
			HU	9902432 A	29-11-1999
			PL	329114 A	15-03-1999
			PL	329115 A	15-03-1999
			WO	9736894 A	09-10-1997
			US	5721320 A	24-02-1998
WO 9615166	4	23-05-1996	DE	111067E A	15 05 400
	•	LJ 0J 1770	DE	4440675 A 59503546 D	15-05-1996
			EP	59503546 D 0792298 A	15-10-1998
			ES	2120776 T	03-09-1997
			JP	10508651 T	01-11-1998 25-08-1998
		,	ÜS	5910553 A	08-06-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746593	A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493	Α	02-10-1991	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C98F279/02 C08L51/04

C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 COSF COSL

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquets a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier	1-40,42,
x	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 -page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7	1-40,42, 43
x	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 -page 7, ligne 2 -/	1-40,42, 43

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	 To document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention X° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément Y° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive loraque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier X° document qui fait partie de la même famille de brevets 		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
6 janvier 2000	2 7. 07. 1999		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Hammond A		

RAPPORT DE RECHE HE INTERNATIONALE

		PCT/rR 99/012.	
(suite) DC	DOUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	no des	revendications visées
atégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages perti	nents no. des	Tevendana
	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27		1-40,42, 43
(WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10		43
x	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5		1-40,42,
		·	

Renseignements relatifs aux membres de tamilles de brevets

PCT/FR 99/01272

Document brevet ci au rapport de recherc		Date de publication		fembre(s) de la nille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354	Α	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
			FR	2768739 A	26-03-1999
			CN JP	1214351 A	21-04-1999
4			NO	11147912 A	02-06-1999
			UV 	984271 A	22-03-1999
EP 0726280	Α	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
			AT	187182 T	15-12-1999
•			AT	179186 T	15-05-1999
			AU	4722096 A	27-08-1996
			CA	2168820 A	08-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996
			CA CN	2185164 A	15-08-1996
			CN	1134946 A 1134 9 45 A	06-11-1996
			CN	1134 9 45 A 1145625 A	06-11-1996
			DE	69602138 D	19-03-1997
			DE	69602138 T	27-05-1999 25-11-1999
			DE	69605334 D	25-11-1999 05-01-2000
			EP	0726289 A	14-08-1996
			EP	0760824 A	12-03-1997
			EP	0832902 A	01-04-1998
			ES	2132886 T	16-08-1999
			FI	960545 A	08-08-1996
			FI	960546 A	08-08-1996
			FI	963982 A	04-10-1996
			FR	2730240 A	09-08-1996
			WO	9624620 A	15-08-1996
			JP	8239434 A	17-09-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996
			JP NO	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A 960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	08-08-1996 04-10-1996
			SG	504213 A 50421 A	20-07-1998
			SG	64857 A	25-05-1999
			ÜS	5919871 A	06-07-1999
WO 9736944	 A	09-10-1997	AU	1975697 A	22-10-1997
	- •	10 1331	AU	711277 B	07-10-1997
			AU	2594697 A	22-10-1997
			CN	1214705 A	21-04-1999
			CN	1215402 A	28-04-1999
			EP	0889918 A	13-01-1999
			EP	0889890 A	13-01-1999
			HU	9902432 A	29-11-1999
			PL	329114 A	15-03-1999
			PL	329115 A	15-03-1999
			WO	9736894 A	09-10-1997
			US 	5721320 A	24-02-1998
WO 9615166	Α	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
			DE	59503546 D	15-10-1998
			EP	0792298 A	03-09-1997
			ES	2120776 T	01-11-1998
		•	JP US	10508651 T 5910553 A	25-08-1998
					08-06-1999

RAPPORT DE RECHER LE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...embres de familles de brevets

Derr	Internationale No
PCT/	rR 99/01272

11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A	05-01-1998 20-07-1999
	CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
02-10-1991	AUCUN	
-	02-10-1991	CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification6: International publication number: WO 99/62975 C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02 A1 International publication date: 9 December 1999 (09.12.99) (21) International application number: PCT/FR99/01272 (81) Designated states: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, (22) International filing date: 31 May 1999 (31.05.99) GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, (30) Data relating to the priority: MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, 98/06,940 3 June 1998 (03.06.98) RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, FR UG, US, UZ, VN, YU, ZW, European Patent (AT, BE, (71) Applicant (for all designated States except US): CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, MC, NL, PT, SE). F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventor; and Published (75) Inventor/Applicant (US only): BOUTILLIER, With the International Search Report. Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (74) Representative: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

As printed

- (54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR
- (54) Titre: POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

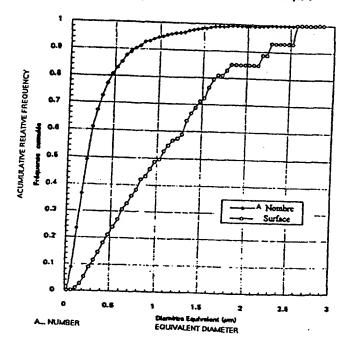
(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that [FSFR x (SFR)]: [FAMO x (AMO)] ranges from 0.05 to 1, FFSR and FAMO representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and (SFR) and (AMO) representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que [FSFR x (SFR)]: [FAMO x (AMO)] va de 0,05 à 1, FSFR et FAMO représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et (SFR) et (AMO) représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

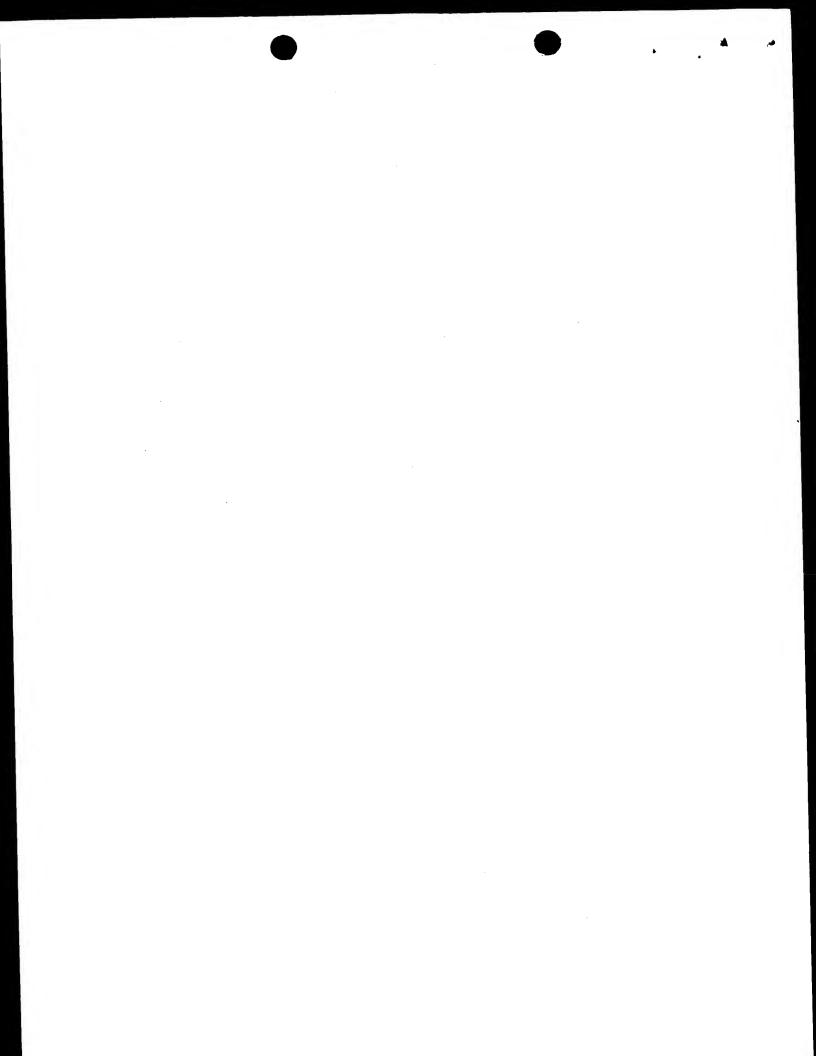
HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1 grammes en Nombre et en Surface 2D, exemple 1



C

ONLY FOR INFORMATION

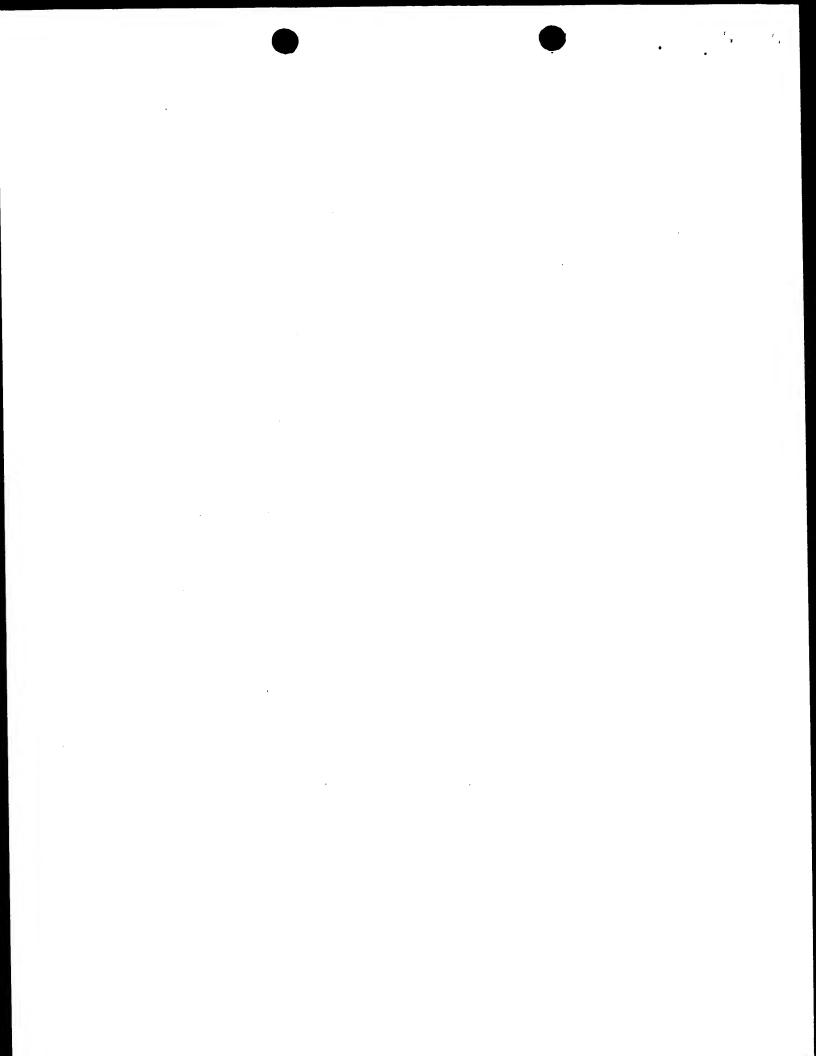
Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

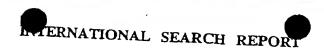


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Atonal Application No PCT/FR 99/01272

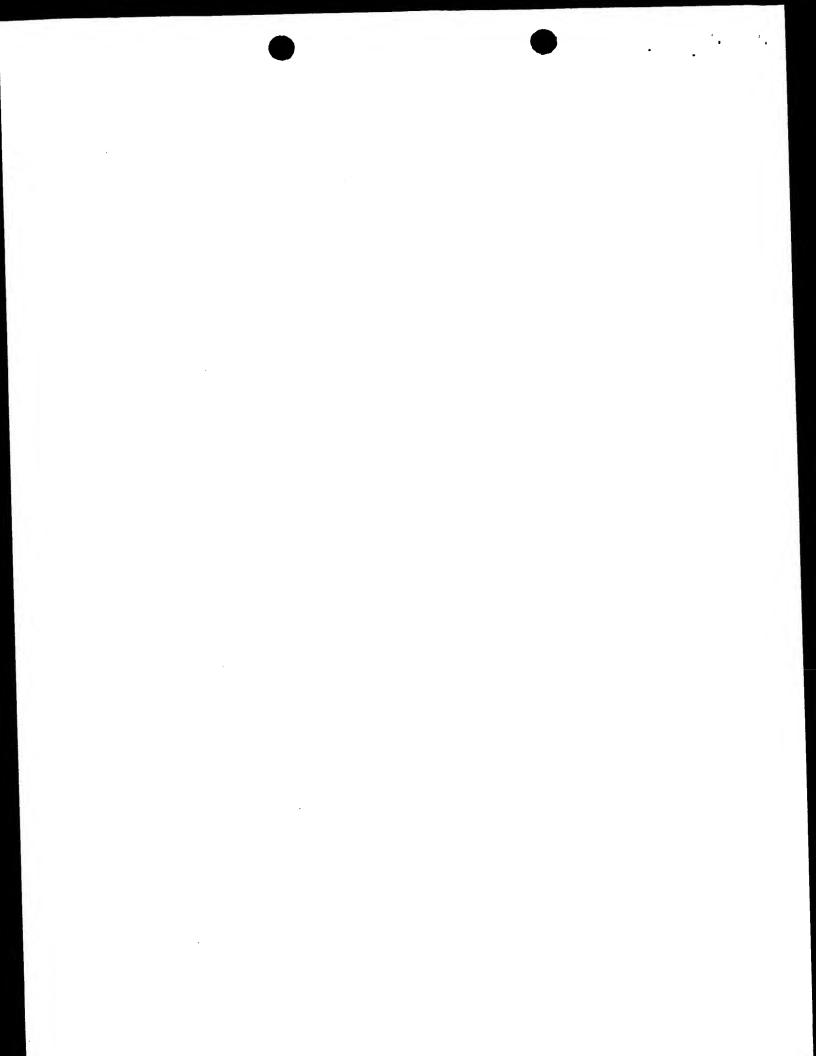
- OLA			PCT/FR 99/01272
ÎPC	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F	291/02	
Accordin	g to International Patent Classification (IPC) or to both national o	tassification and IPC	
Minmum	documentation searched (classification events & II)		
IPC 6	COSF COSL	saication symbols)	
		-	
Documen	tation searched other than minimum documentation to the extens	that such documents are maked	
		The state of the s	ed in the fields searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of d	the base and	
	o o o o o o o o o o o o o o o o o o o	ata base and, where practical, s	earch terms used)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '		no coloured pro-	
	1	e relevara passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA)	
	24 March 1999 (1999-03-24)	,	1-40,42,
	the whole document		45
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA	1	
	14 August 1996 (1996-08-14)	,	1-40,42,
	cited in the application		43
	page 2, line 23 - page 5, line 1-13; examples 1-7	3; claims	
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ;MC BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (1 * page 8. line 28 - page 9, lir page 7, lines 20-31 * page 2, line 20 - page 7, line	997-07-31) ne 11 ;	1-40,42,
		-/	
	r documents are ksted in the continuation of box C.	X Patent family memor	ers are listed in annex.
	gones of cited documents;	T* later document published	
	defining the general state of the art which is not ed to be of particular relevance		after the international filling date conflict with the application but rinciple or theory underlying the
		"X" document of particular rele	ľ
L° document which is	which may throw doubts on pnority claim(s) or cited to establish the publication date of another fother special trace	CONTROL DE COLIDIGISTA DO	vance; the claimed invention vel or cannot be considered to when the document is taken alone
O* document	referring to an oral discleration	cannot be considered to a	vance; the claimed invention
o document	Dished prior to the in	ments, such combination	th one or more other such docu- being obvious to a person skilled
	- Francis Gairied	in the art. "&" document member of the s	
ate of the act	ual completion of the international search	Date of mailing of the inter	•
	July 1999	27/07/1999	
ame and mail	ing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		·.
007700	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Hammond, A	

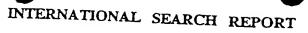




stional Application No.

		tr. ational Ap	plication No
C_(Continu	MELION) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/FR 99	/01272
Category *	Citation of the		,
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		
>			Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27		1-40,42, 43
x	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10		1-40,42, 43
(DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5	<u></u>	1-40,42, 43
			•
1		1	
1		1	•
i			

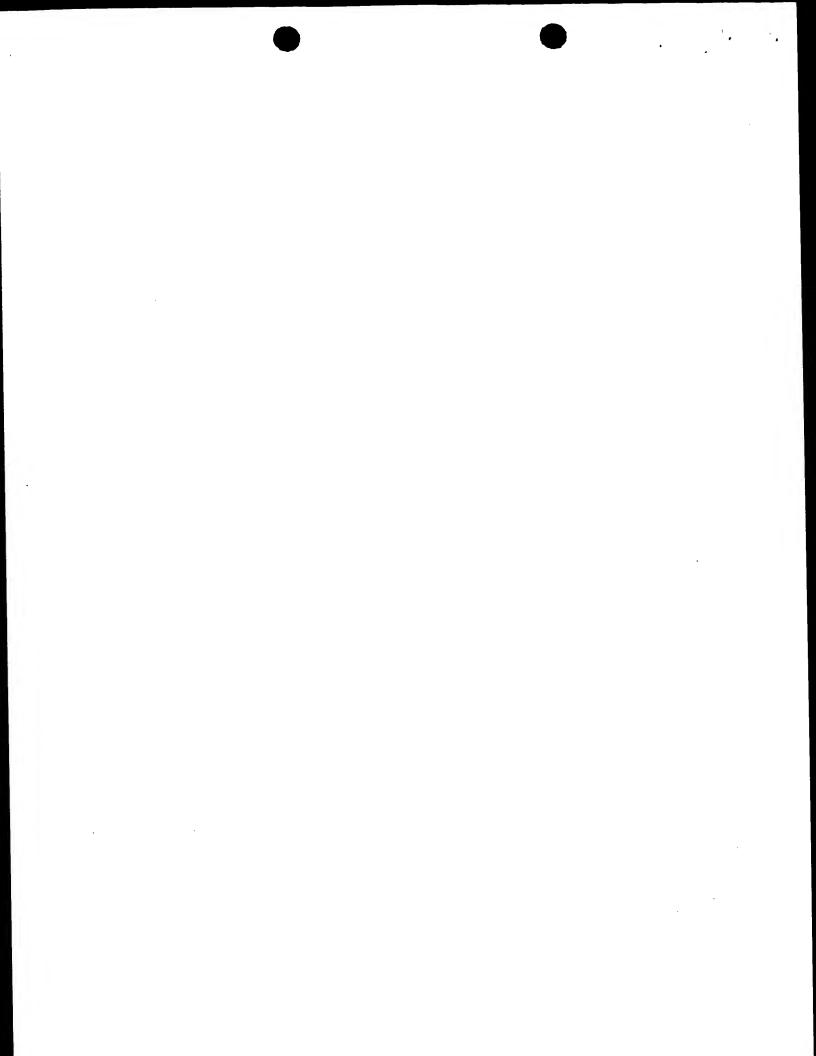




Information on patent family members

In ational Application No PCT/FR 99/01272

Patent docum cited in search i	report	Publication date		Patent family	Publication
EP 090335	1 1			member(s)	date
ri 030272	4 A	24-03-1999	F	R 2768738 A	26-03-1999
			F	R 2768739 A	26 - 03-1999
			CI	N 1214351 A	21-03-1999
			NO		21-04-1999
EP 0726280) A	14.00.100			22-03-1999
2, 0,20200	, ч	14-08-1996	FF	,	09-08-1996
			TA		15-05-1999
			AU		27-08-1996
			CA		08-08-1996
			CA	2168821 A	08-08-1996
			CA	2185164 A	15-08-1996
			CN	1134946 A	15-06-1996
			CN	1134945 A	06-11-1996
			CN	1145625 A	06-11-1996
			DE	69602138 D	19-03-1997
			EP	0726289 A	27-05-1999
			EP	0760824 A	14-08-1996
			EP	0832902 A	12-03-1997
			FI		01-04-1998
			FĪ	960545 A	08-08-1996
			FĪ	960546 A	08-08-1996
			FR	963982 A	04-10-1996
•				2730240 A	09-08-1996
			WO	9624620 A	15-08-1996
			JP	8239434 A	17-09-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996
			JP	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996
			NO	960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
			SG	50421 A	20-07-1998
WO 9726944	Α	31-07-1997	US	5775430 A	07.07.1000
			AU	1582697 A	07-07-1998
			us	5848651 A	20-08-1997
WO 9615166	Α	22 05 101			15-12-1998
	М	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
			DE	59503546 D	15-10-1998
			EP	0792298 A	03-09-1997
			ES	2120776 T	01-11-1998
			JP	10508651 T	25-08-1998
			US	5910553 A	08-06-1999
10 9746693	Α	11-12-1997	ED.	2740205	
		100/	FR	2749323 A	05-12-1997
			AU	3098097 A	05-01-1998
			EP	0910656 A	28-04-1999
D 294493	Α	02-10-1991	NONE		



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 COBF279/02 COBL51/04 COBF291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

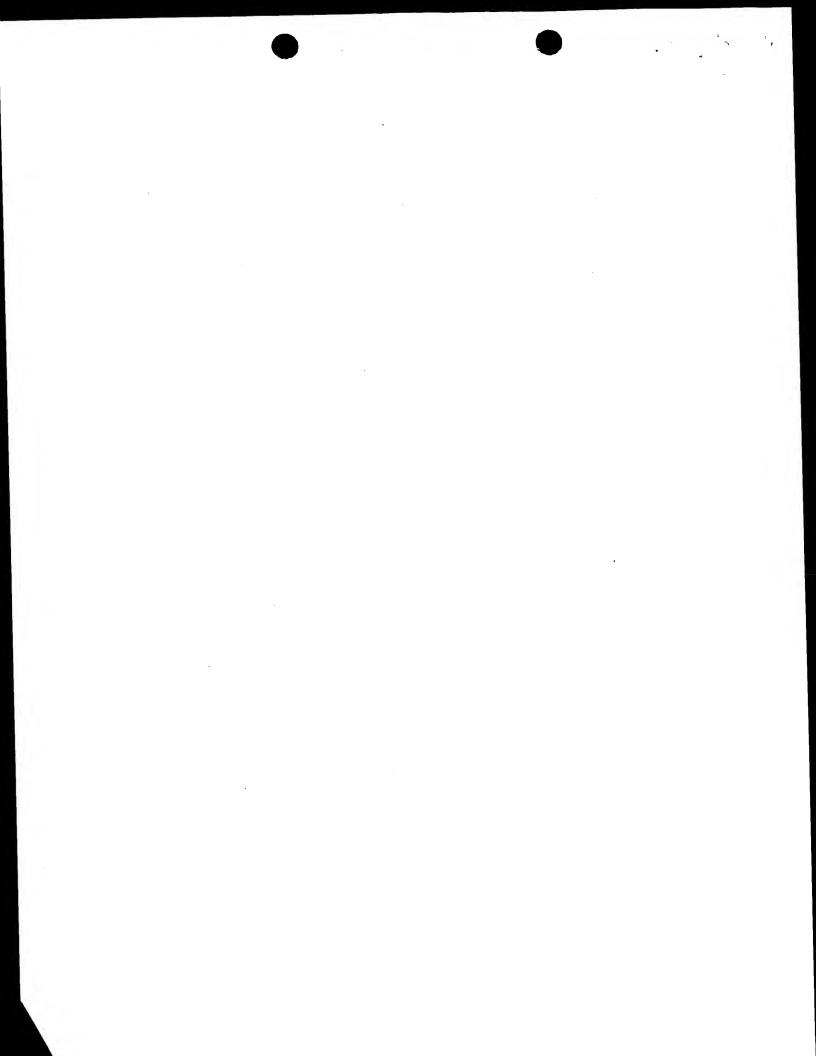
Documentation minimale consultée (système de classification survi des symboles de classement) CIB 6 COSF COSL

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur assureis à porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisées)

Categone *	Identification des documents cités, avec, le cas echéant. l'indication des passages pertinents	no, des revendications visées
P.X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier	1-40,42,
x	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7	1-40,42, 43
	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2	1-40,42, 43

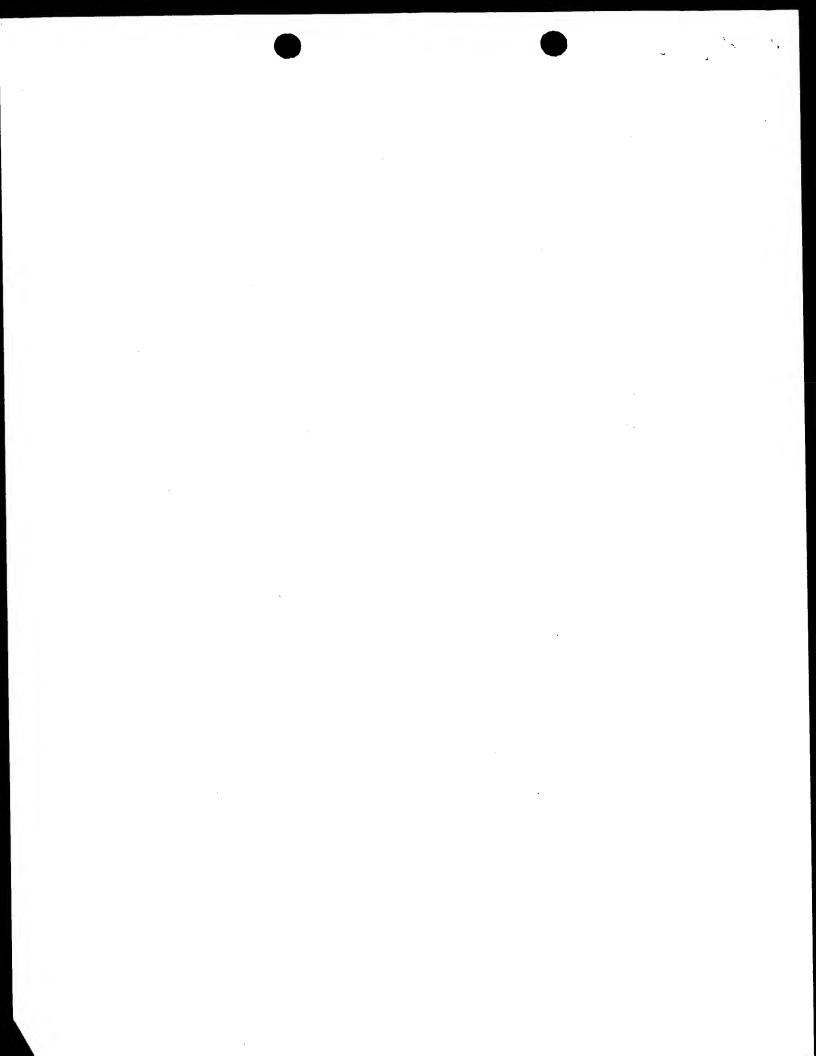
Y Voir la suite du cadre C pour la fin de la tiste des documents Catégones speciales de documents cités:	Les documents de familles de prevets sont indiques en annexe
A document définissant l'état genéral de la technique, non considére comme particulièrement pertinent E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de promté ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) C* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P* document publié avant la date de dépôt international, mais posterieurement à la date de priorité revendiquée	To document utterieur publié après la date de depót international ou la date de pnorté et n'apparenenant pas a l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention. X° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément. Y° document particulièrement pertinent; l'inventive revendiquée ne peut être considérée comme impiquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette compinaison etant évidente pour une personne du meilier. &° document qui fait partie de la même famile de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a eté effectivement achevée	Date d'expedition du présent rappon de recherche internationale
15 juillet 1999	27/07/1999
om et adresse postale de l'administration charges de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk	Fonctionnaire autorisé
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hammond, A



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C nde Internationale No PCT/FR 99/01272

Clauser	CHARLES OF THE STATE OF THE STA	PCT/FR 9	99/01272				
Categorie 1	egorie Identification des documents citée avec le ces echaes l'indication des documents citée avec le ces echaes l'indication des documents citée avec le ces echaes l'indication des documents citées avec le ces echaes l'indication des documents citées avec le ces echaes l'indication des documents citées avec le ces echaes l'indication de la cestae de l						
Callyons	identification des documents cités, avec le cas écheant, l'indicationdes passages pe	rtinents	no, des revendications visées				
x	WO 96 15166 A (BASF AG; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples; page 7, ligne 12-13; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27		1-40,42, 43				
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10		1-40,42, 43				
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5	u y	1-40,42, 43				
			•				
	-						
			·				
	•						

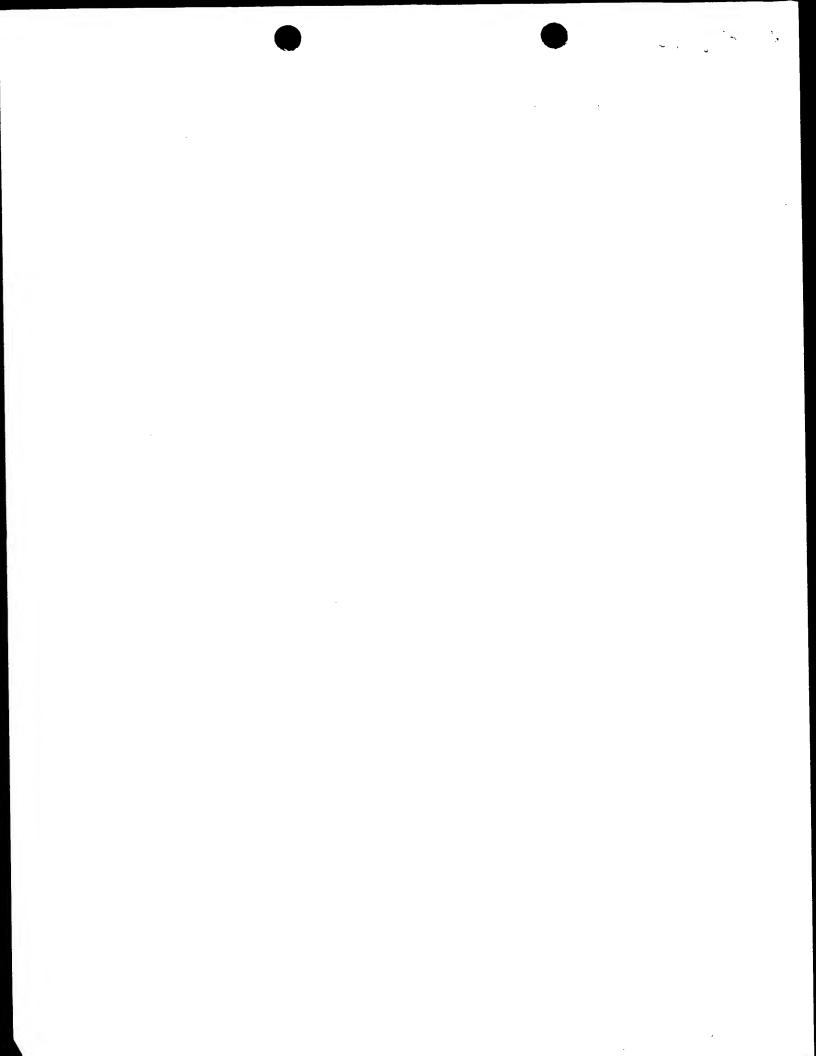


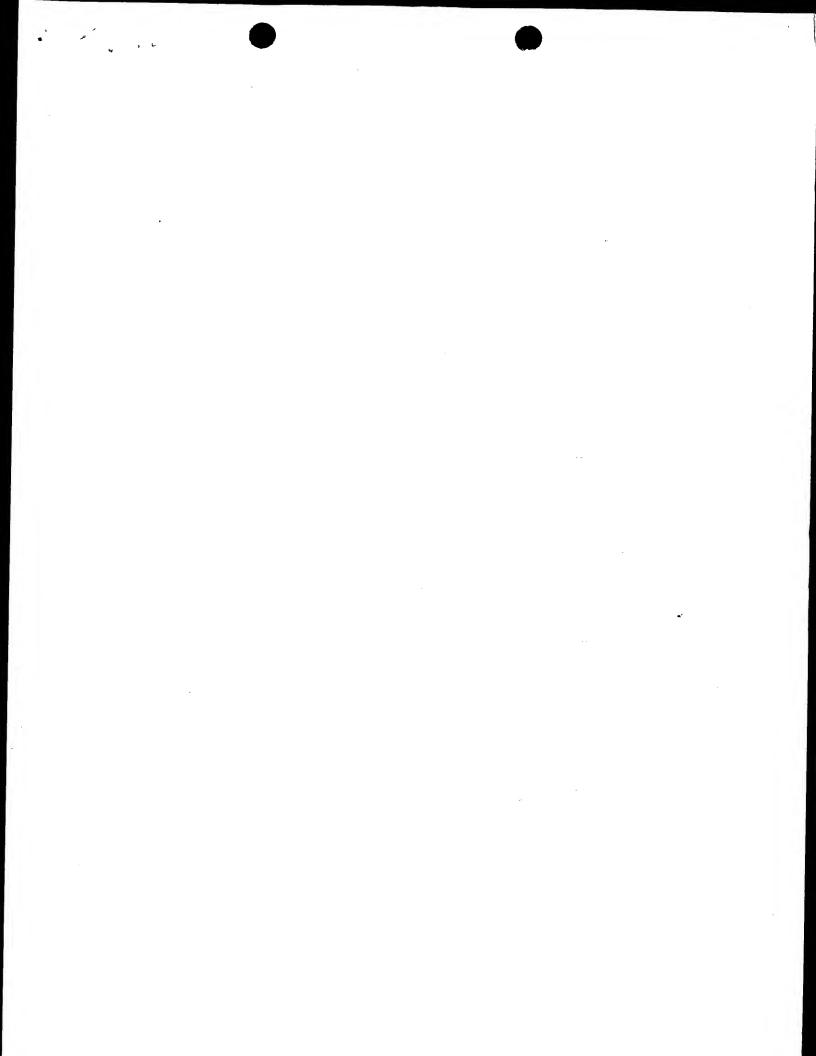
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

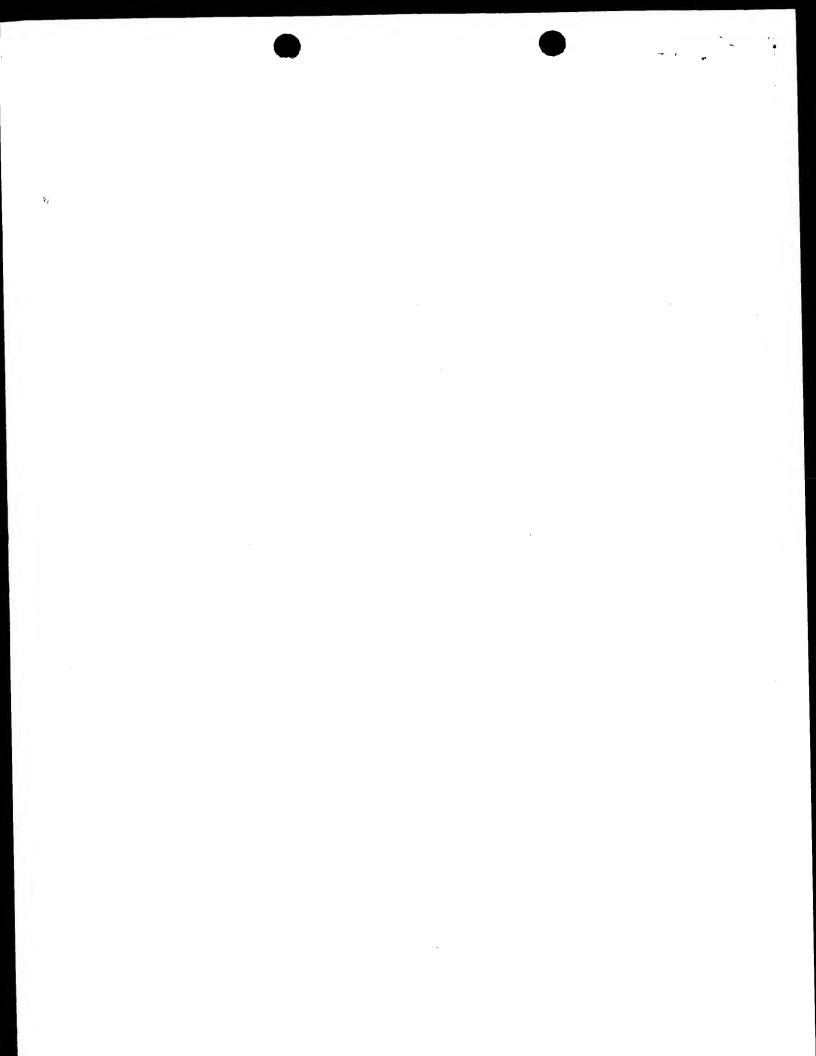
Renseignements relatifs aux membres de families de brevets

PCT/FR 99/01272

Document brevet au rapport de rech	cité erche	Date de publication	ta	Membre(s) de la Imilie de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354	A	24-03-1999	FR	2768738 A	26-03-1999
			FR	2768739 A	
			CN	1214351 A	26-03-1999
			NO		21-04-1999
				984271 A	22-03-1999
EP 0726280	Α	14-08-1996	FR	2730241 A	09-08-1996
			AT	179186 T	15-05-1999
			AU	4722096 A	27-08-1996
			CA	2168820 A	08-08-1996
		•	CA	2168821 A	08-08-1996
			CA	2185164 A	15-08-1996
			CN	1134946 A	06-11-1996
			CN	1134945 A	06-11-1996
			CN	1145625 A	19-03-1997
			DE	69602138 D	27-05-1999
			EP	0726289 A	14-08-1996
			EP	0760824 A	12-03-1997
			EP	0832902 A	01-04-1998
			FI	960545 A	08-08-1996
			FI	960546 A	08-08-1996
			FI	963982 A	04-10-1996
			FR	2730240 A	09-08-1996
			WO	9624620 A	15-08-1996
			JP	8239434 A	17-09-1996
			JP	8239510 A	17-09-1996
			JP	9511786 T	25-11-1997
			NO	960478 A	08-08-1996
			NO	960479 A	08-08-1996
			NO	964215 A	04-10-1996
			SG	50421 A	20-07-1998
WO 9726944	Α	31-07-1997	us	5775430 A	07-07-1998
			AU	1582697 A	20-08-1997
			US	5848651 A	
U0 0635366	·				15-12-1998
WO 9615166	Α	23-05-1996	DE	4440675 A	15-05-1996
		·	DE `	59503546 D	15-10-1998
			EP	0792298 A	03-09-1997
			ES	2120776 T	01-11-1998
			JP	10508651 T	25-08-1998
			US	5910553 A	08-06-1999
WO 9746693	A	11-12-1997	 FR	2749323 A	05-12-1997
			AÙ	3098097 A	05-01-1998
			EP	0910656 A	
 DD 294493					28-04-1999
	Α	02-10-1991	AUCU		







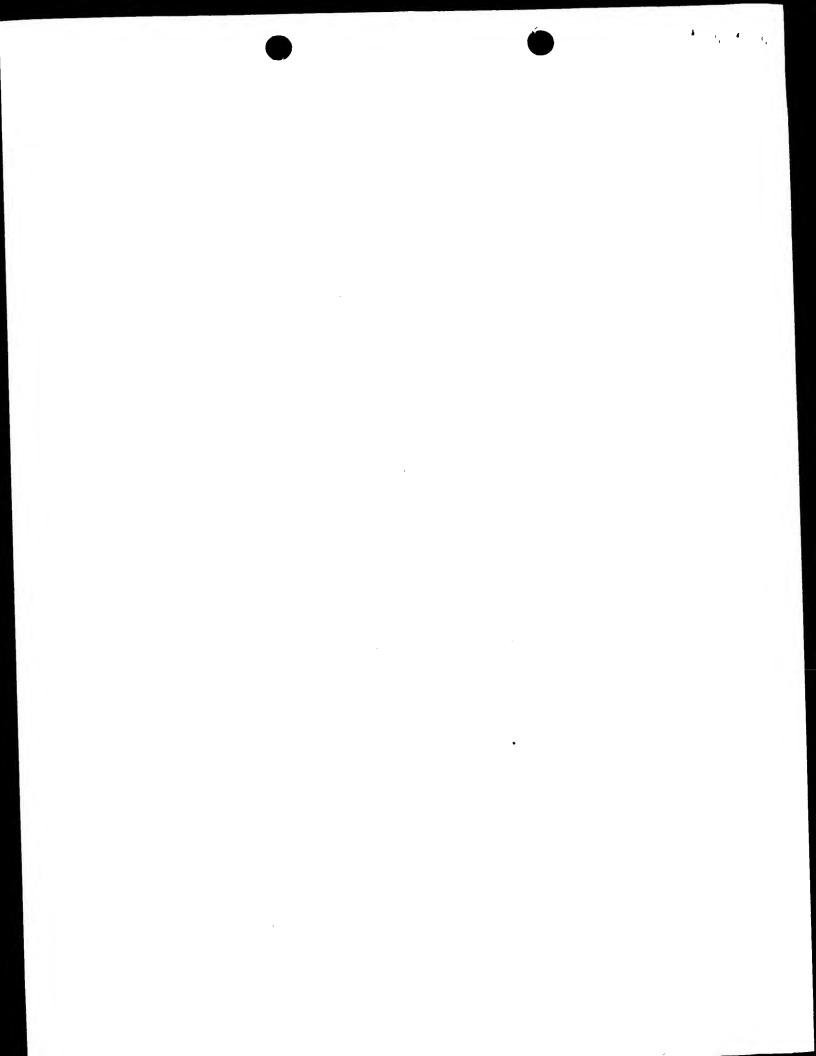
CLAIMS

- Process for the preparation of a composition comprising a vinylaromatic polymer matrix
 surrounding rubber nodules, comprising a step of polymerizing a vinylaromatic monomer in the presence of a rubber, of a polymerization initiator and of a stable free radical, said step being such that
- if (SFR) represents the number of moles of stable free radical in the polymerization mixture,
 - if F_{SFR} represents the functionality of the stable free radical, i.e. the number of sites on the same molecule of stable free radical having the stable free radical state,
- if (INIT) represents the number of moles of polymerization initiator in the polymerization mixture, and
- if F_{INIT} represents the functionality of the initiator, i.e. the number of sites having the free radical state that each molecule of initiator is capable of generating, then:

$$0.05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{INIT} \times (INIT)} < 1.$$

25 2. Process according to the previous claim, characterized in that

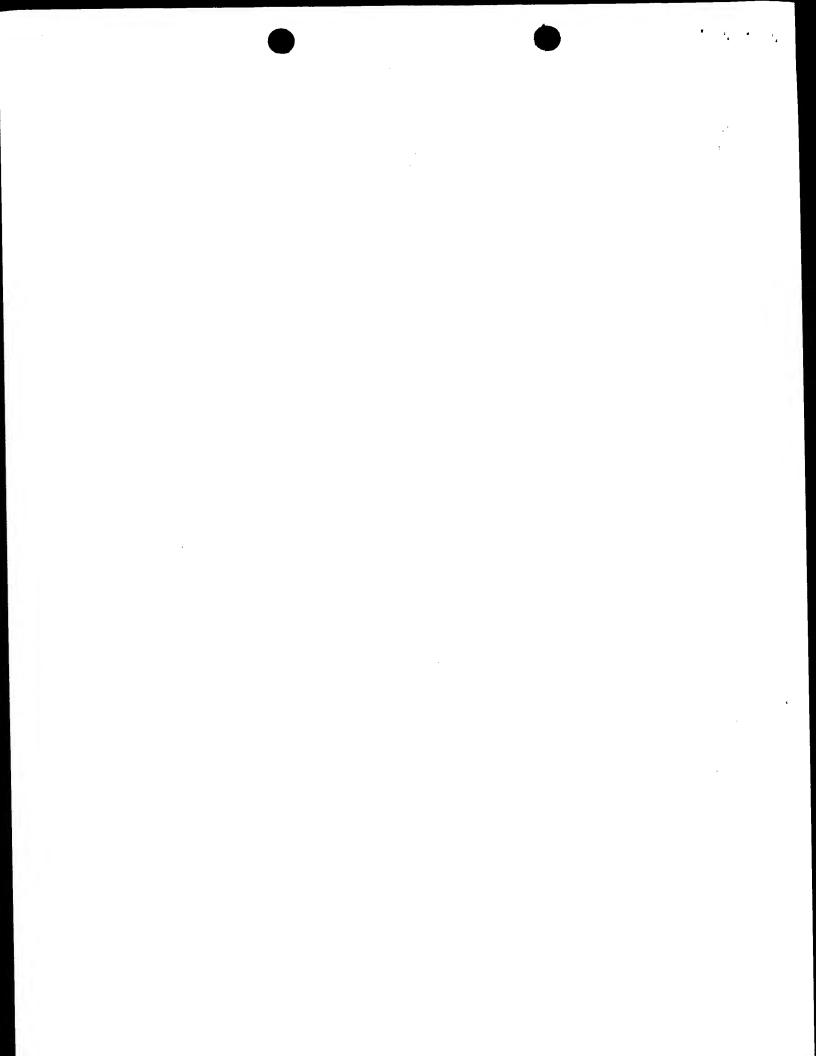
$$0.05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{INIT} \times (INIT)} < 0.5.$$



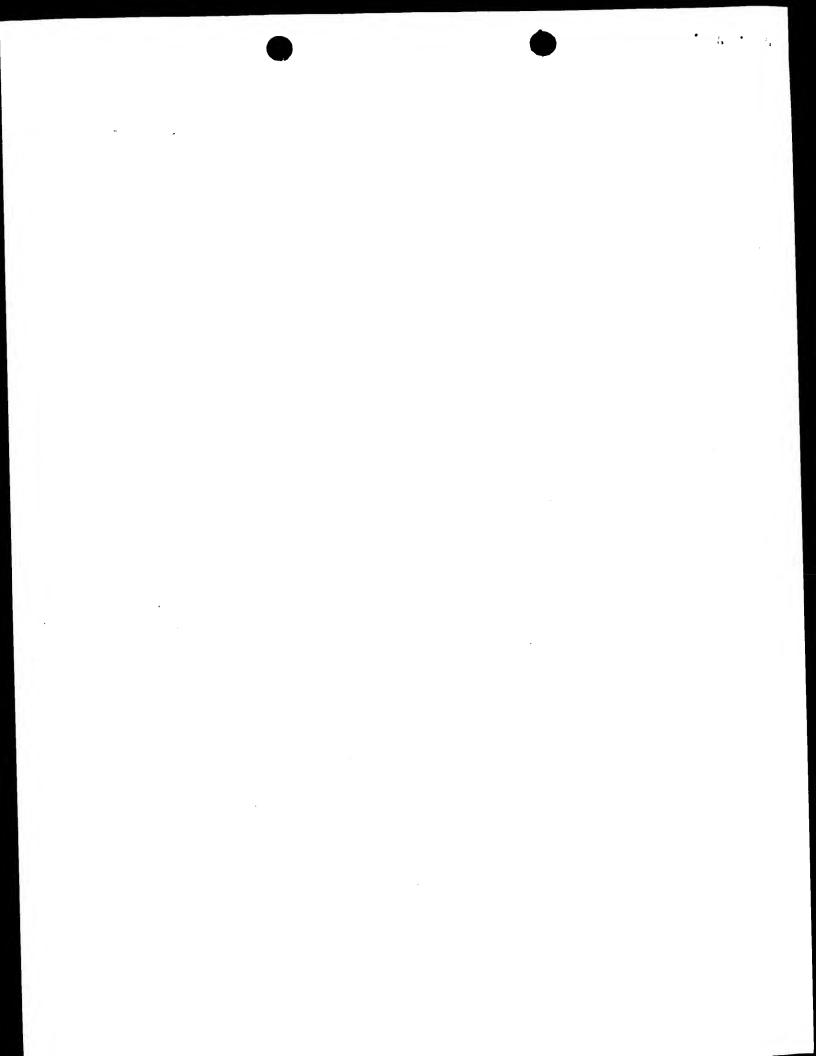
3. Process according to one of the preceding claims, characterized in that, if (RU) represents the number of moles of rubber,

$$0.1 < \frac{(SFR) \times F_{SFR}}{(RU)} < 10.$$

- 4. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT) \times F_{INIT} to the molar amount of vinylaromatic 10 monomer ranges from 1 \times 10⁻⁵ to 1 \times 10⁻².
 - 5. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT) \times F_{INIT} to the molar amount of vinylaromatic monomer is greater than 2 \times 10⁻⁴.
- 6. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT) \times F_{TNIT} to the molar amount of vinylaromatic monomer is greater than 4×10^{-4} .
- 7. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the ratio of (INIT) \times F_{INIT} to the molar amount of vinylaromatic monomer is greater than 6×10^{-4} .
 - 8. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the
- 25 polymerization mixture during the step of the process comprises, per 100 parts by weight of vinylaromatic monomer, 2 to 35 parts by weight of rubber and 0 to 5 parts by weight of solvent.

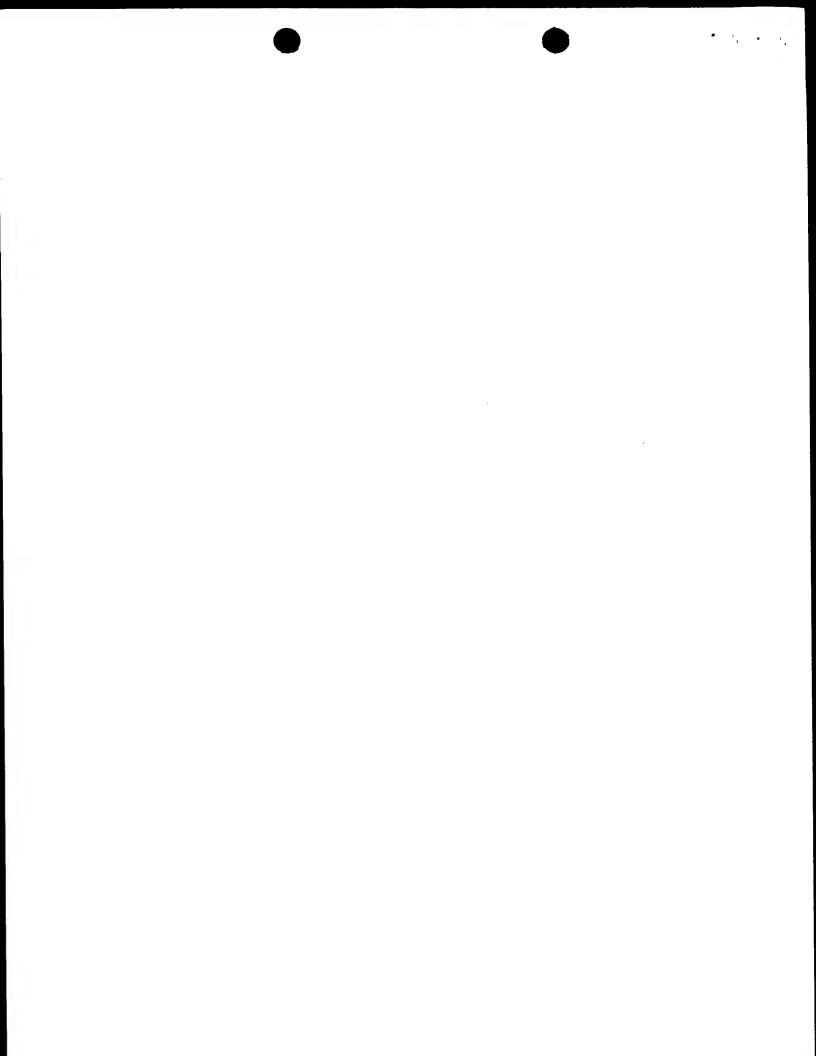


- 9. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the rubber has a weight-average molecular mass ranging from 110,000 to 350,000 and a number-average molecular mass ranging from 50,000 to 250,000, and in that the matrix of vinylaromatic polymer has a weight-average molecular mass ranging from 90,000 to 250,000.
- 10. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the rubber nodules have partially both a salami and/or labyrinth morphology and partially both an onion and/or capsule morphology.
- 11. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the composition is such that, in one of its sections,
 - 20 to 60% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1 μm .
- 5 to 20% of the total area occupied by the 20 particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 1 to 1.6 μm, and
 - 20 to 75% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter of greater than 1.6 um.
- 25 12. Process according to the preceding claim, characterized in that:



- in the 0.1 to 1 μm size range, more than 95% of the particles have the salami or capsule morphology,
- in the 1 to 1.6 μm size range, more than 5 95% of the particles have the salami morphology, and
 - in the greater than 1.6 µm size range, more than 95% of the particles have the salami morphology.
 - 13. Process according to Claim 11, characterized in that
- in the 0.1 to 1 μm size range, more than 95% of the particles have the capsule or onion or labyrinth morphology,
 - in the 1 to 1.6 μm size range, more than 95% of the particles have the onion or labyrinth morphology, and

- in the greater than 1.6 µm size range, more than 95% of the particles have the labyrinth morphology.
- 14. Process according to one of the
 20 preceding claims, characterized in that the
 distribution of the equivalent diameters of nodules is
 bimodal.
- 15. Process according to one of Claims 10 to 14, characterized in that the rubber has, as a 5% by 25 weight solution in styrene, a viscosity at 25°C ranging from 60 to 300 mPa.s.
 - 16. Process according to one of Claims 10 to 15, characterized in that the rubber has a weight-



average molecular mass ranging from 175,000 to 350,000 and a number-average molecular mass ranging from 70,000 to 250,000.

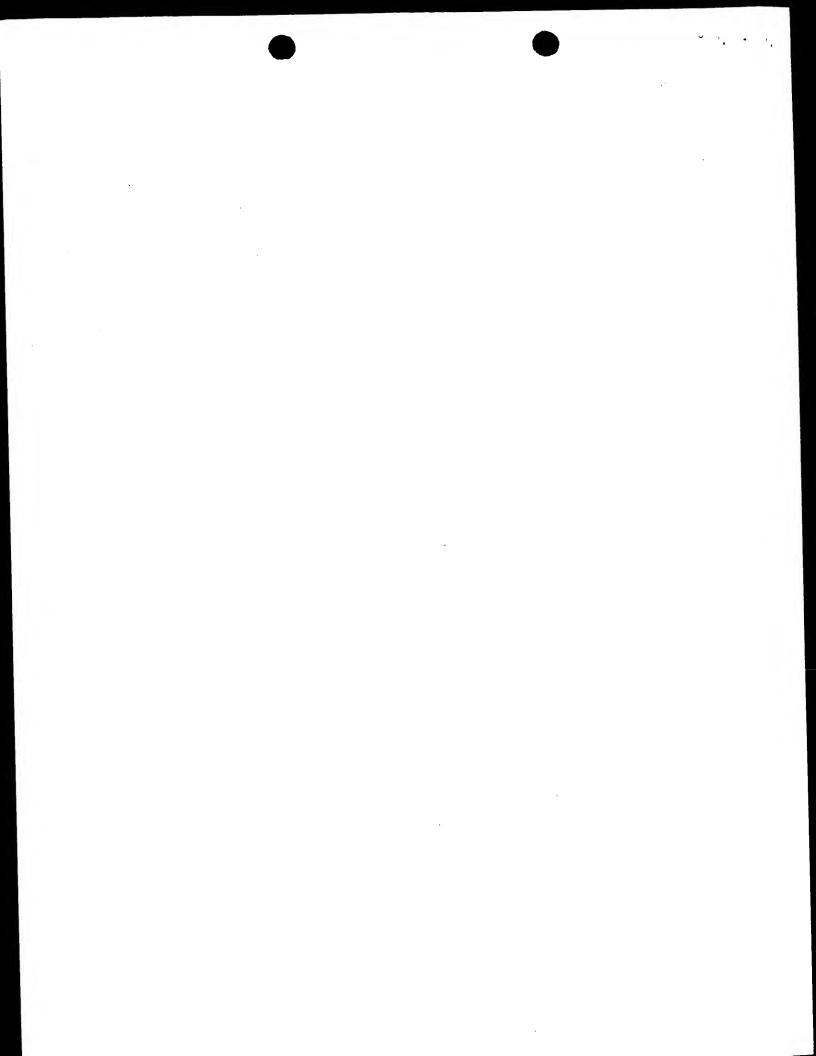
- 17. Process according to the preceding

 5 claim, characterized in that the rubber has a weightaverage molecular mass ranging from 200,000 to 300,000
 and a number-average molecular mass ranging from 90,000
 to 200,000.
- 18. Process according to one of Claims 1 to 9, characterized in that the composition is such that, in one of its sections, at least 90% of the total area occupied by the particles corresponds to capsules having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1 μm.
- 19. Process according to the preceding
 15 claim, characterized in that the rubber has, as a 5% by
 weight solution in styrene, a viscosity at 25°C ranging
 from 15 to 60 mPa.s.
- 20. Process according to Claim 18 or 19, characterized in that the rubber has a weight-average molecular mass ranging from 110,000 to 200,000 and a number-average molecular mass ranging from 50,000 to 200,000.
- 21. Process according to the preceding claim, characterized in that the rubber has a weight25 average molecular mass ranging from 150,000 to 200,000 and a number-average molecular mass ranging from 70,000 to 150,000.

			· ·, •	,
		•		<i>(</i> -
	,			

- 22. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the rubber is a homopolybutadiene.
- 23. Process according to one of the

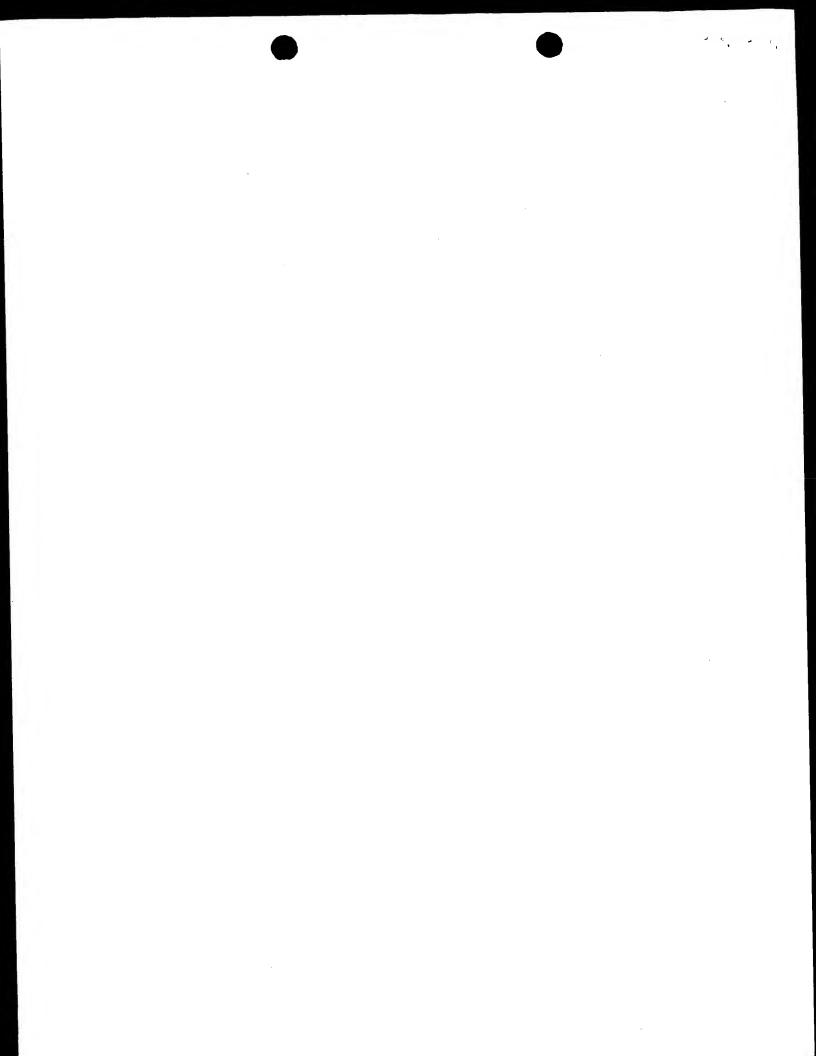
 5 preceding claims, characterized in that the stable free radical is not introduced into the polymerization mixture in a form bonded to the rubber.
- 24. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the initiator
 10 is chosen from diacyl peroxides, peroxy esters, dialkyl peroxides and peroxy acetals.
 - 25. Process according to the preceding claim, characterized in that the initiator generates at least one *tert*-butyloxy radical.
- 26. Process according to the preceding claim, characterized in that the initiator is one of the following:
 - isopropyl tert-butyl peroxycarbonate,
 - 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane,
 - 1-1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane.
- 27. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the polymerization step is carried out at least partially at 80 to 140°C.
 - 28. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the



polymerization step is carried out at least partially at 90 to 130°C.

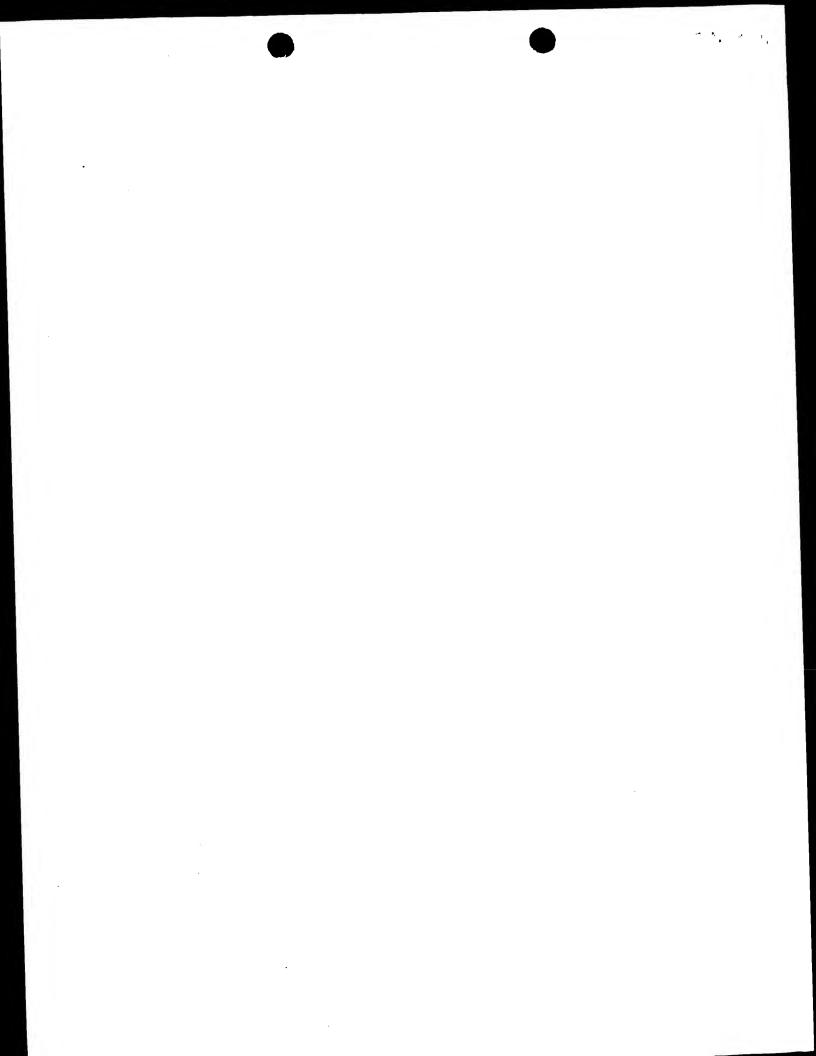
- 29. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the polymerization step is carried out at least partially, before phase inversion, at a temperature T such that $T_{\rm w} 20^{\circ}{\rm C} < T < T_{\rm w} + 20^{\circ}{\rm C}$, in which $T_{\rm w}$ represents the temperature at which 50% of the initiator is decomposed in one hour.
- 30. Process according to the preceding claim, characterized in that the step is carried out at least partially at a temperature T such that $T_{\tt w} 10^{\circ}\text{C} < T < T_{\tt w} + 10^{\circ}\text{C}.$
- 31. Process according to one of the

 15 preceding claims, characterized in that the
 polymerization initiator is added to the polymerization
 mixture after phase inversion.
- 32. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the vinylaromatic monomer is styrene.
 - 33. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the polymerization is carried out continuously so that the phase inversion takes place in a plug-flow reactor.
- 25 34. Composition capable of being obtained by the process of one of the preceding claims.
 - 35. Composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer surrounding rubber nodules,

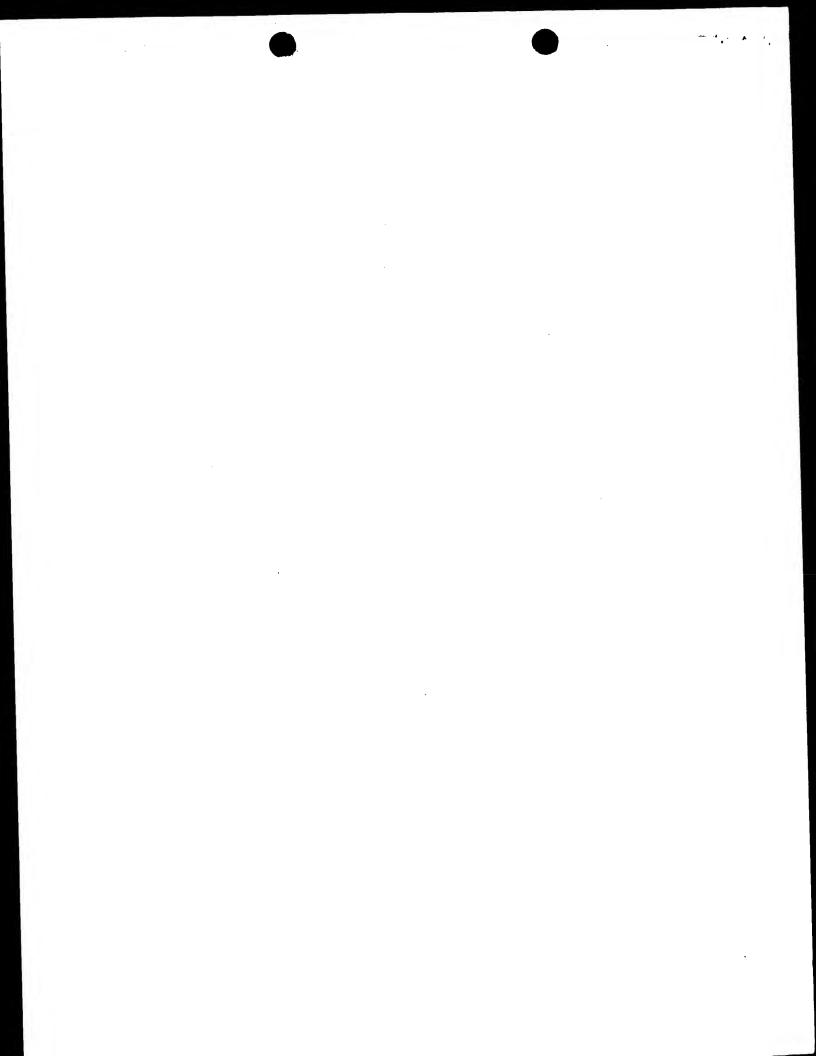


characterized in that the composition is such that, in one of its sections,

- 20 to 60% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1 μm_{\star}
- 5 to 20% of the total area occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter ranging from 1 to 1.6 μm_{\star} and
- 20 to 75% of the total area-occupied by the particles corresponds to particles having an equivalent diameter of greater than 1.6 µm.
 - 36. Composition according to the preceding claim, characterized in that:
- in the 0.1 to 1 µm size range, more than 15 95% of the particles have the salami or capsule morphology,
 - in the 1 to 1.6 μm size range, more than. 95% of the particles have the salami morphology, and
- in the greater than 1.6 μm size range, more
- than 95% of the particles have the salami morphology.
 - 37. Composition according to Claim 35, characterized in that
- in the 0.1 to 1 μm size range, more than
 95% of the particles have the capsule or onion or
 25 labyrinth morphology,
 - in the 1 to 1.6 µm size range, more than 95% of the particles have the onion or labyrinth morphology, and



- in the greater than 1.6 μm size range, more than 95% of the particles have the labyrinth morphology.
- 38. Composition according to one of Claims
 5 34 to 37, characterized in that the distribution of the equivalent diameters of nodules is bimodal.
 - 39. Composition according to one of Claims 34 to 38, characterized in that the melt index at 210°C with 5 kg is greater than 15, the Vicat softening
- 10 temperature (1 kg) is greater than 94 and the notched Izod impact strength is greater than 8.
- 40. Composition according to the preceding claim, characterized in that the Vicat softening temperature (1 kg) is greater than 94.5 and the notched Izod impact strength is greater than 9.
 - 41. Case for a television or a video recorder or a computer or a printer or a fax machine produced by injection moulding a composition of one of Claims 35 to 40.
- 42. Composition according to Claim 34, characterized in that the composition is such that, in one of its sections, at least 90% of the total area occupied by the particles corresponds to capsules having an equivalent diameter ranging from 0.1 to 1 μm .
- 43. Composition according to one of Claims
 35 to 40 and 42, characterized in that it comprises a
 stable free radical which is in a free form or in a
 form bonded to a polymer chain by a covalent bond.



PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm-AM1345	POUR SUITE voir la notification de transr (formulaire PCT/ISA/220) e	mission du rapport de recherche internationale et, le cas échéant, le point 5 ci-après					
Demande internationale n°	Date du dépôt international (jour/mois/année)	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année)					
PCT/FR 99/01272	31/05/1999	03/06/1998					
Déposant							
		•					
ELF ATOCHEM S.A. et al.							
La précent report de repheraba internation	onale, établi par l'administration chargée de la re	echerche internationale, est transmis au					
déposant conformément à l'article 18. Une	e copie en est transmise au Bureau internationa	al					
Ce rapport de recherche internationale co	omprend3 feuilles.						
	d'une copie de chaque document relatif à l'état d	de la technique qui y est cité.					
1. Base du rapport	recherche internationale a été effectuée sur la t	nase de la demande internationale dans la					
langue dans laquelle elle a été dé	posée, sauf indication contraire donnée sous le	e meme point.					
la recherche international	e a été effectuée sur la base d'une traduction d	le la demande internationale remise à l'administration.					
la recherche internationale a été	effectuée sur la base du listage des sequences	uées dans la demande internationale (le cas échéant) :					
contenu dans la demande	e internationale, sous forme écrite.						
1	le internationale, sous forme déchiffrable par or	dinateur.					
	administration, sous forme écrite.	and an artist of					
	administration, sous forme déchiffrable par ordin						
divulgation faite dans la d	demande telle que déposée, a été fournie.	it et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la					
La déclaration, selon laque du listage des séquences	uelle les informations enregistrées sous forme c s présenté par écrit, a été fournie.	déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles					
2. Il a été estimé que certa	aines revendications ne pouvaient pas faire	l'objet d'une recherche (voir le cadre I).					
	e l'invention (voir le cadre II).						
4. En ce qui concerne le titre,							
	qu'il a été remis par le déposant.						
	l'administration et a la teneur suivante:						
5. En ce qui concerne l'abrégé,							
	qu'il a été remis par le déposant	formément à la règle 38 2h\ Le dénosant neut					
le texte (reproduit dans I présenter des observation de recherche internation	e cadre III) a été établi par l'administration conf ons à l'administration dans un délai d'un mois à iale.	compter de la date d'expédition du présent rapport					
6. La figure des dessins à publier ave		1-5					
suggérée par le déposai	t	Aucune des figures					
	'a pas suggéré de figure.	n'est à publier.					
parce que cette figure ca	aractérise mieux l'invention.						

RAPPORT DE CHERCHE INTERNATIONALE



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F279/02 C08L51/04

C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

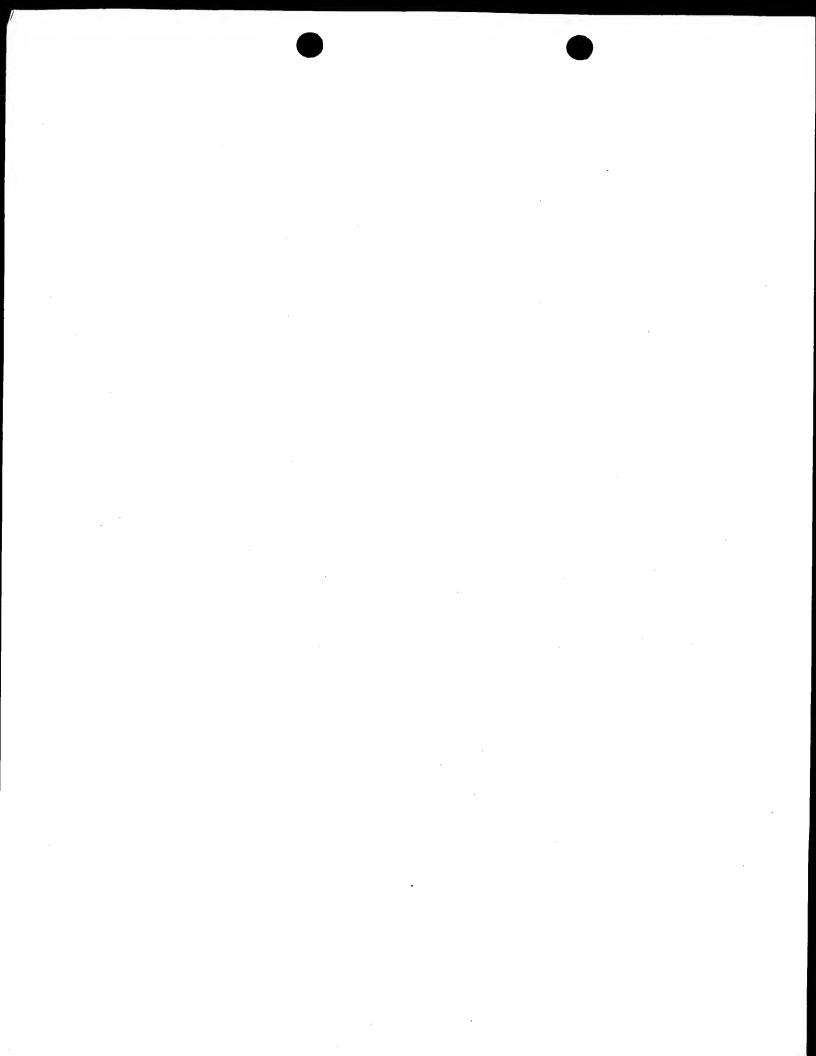
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Р,Х	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier	1-40,42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7	1-40,42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 -/	1-40,42, 43

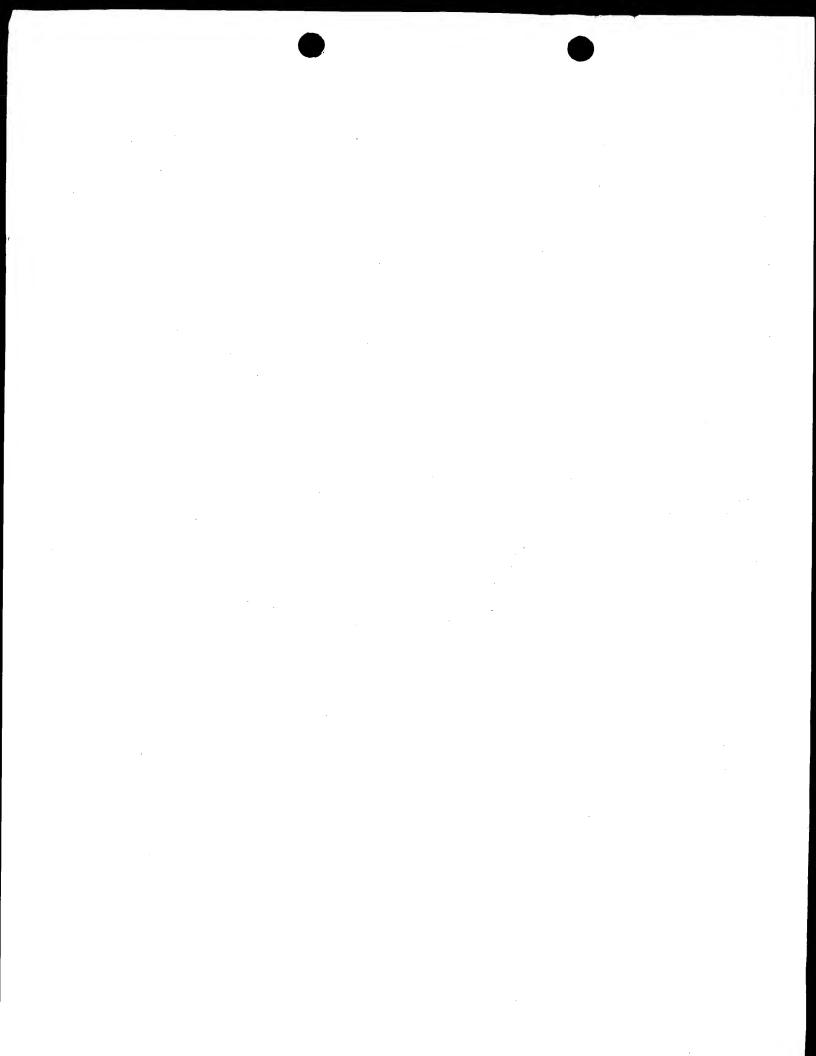
X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention K" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut
ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier & document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 juillet 1999	27/07/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hammond, A



RAPPORT DESCHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 99/01272

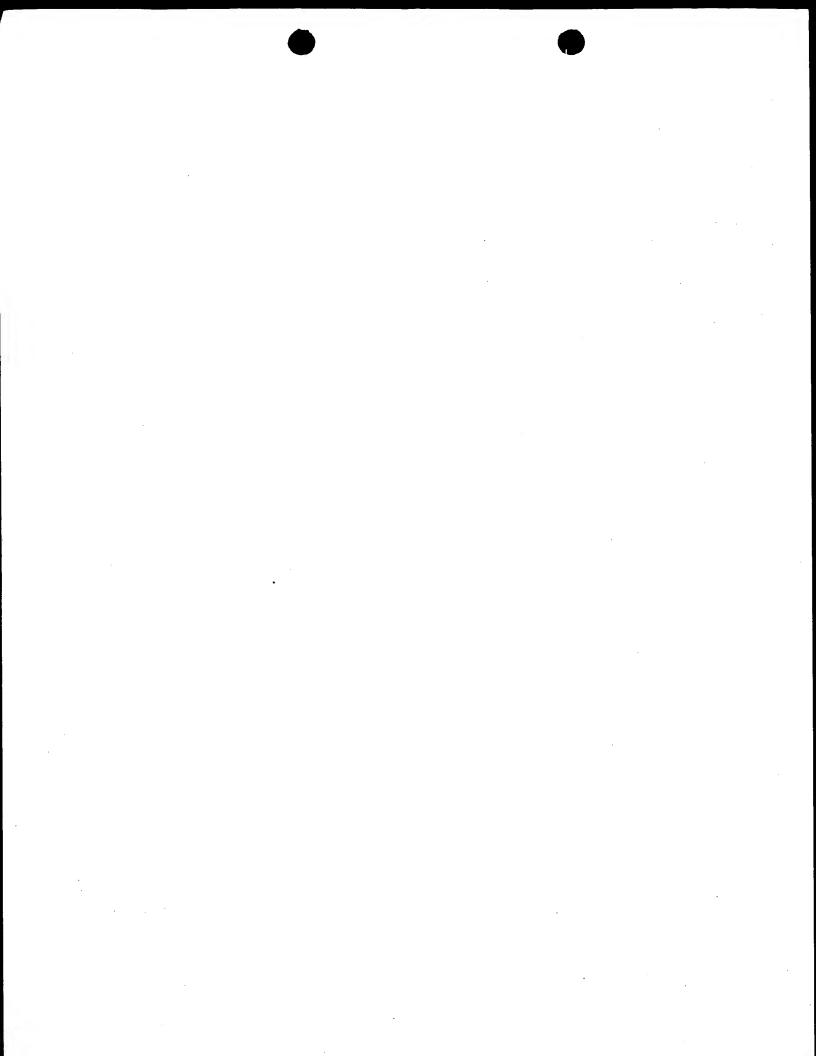
(cuite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
atégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées	
(WO 96 15166 A (BASF AG ; MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27	1-40,42, 43	
(WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ; PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10	1-40,42,	
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5	1-40,42, 43	



Information on patent family members

International Application No PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134945 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FI 96	09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 07-09-1996 17-09-1996 17-09-1996 17-09-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996
WO 9726944	Α	31-07-1997	US 5775430 A AU 1582697 A US 5848651 A	07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166	Α	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693	Α	11-12-1997	FR 2749323 A AU 3098097 A EP 0910656 A	05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493		02-10-1991	NONE	



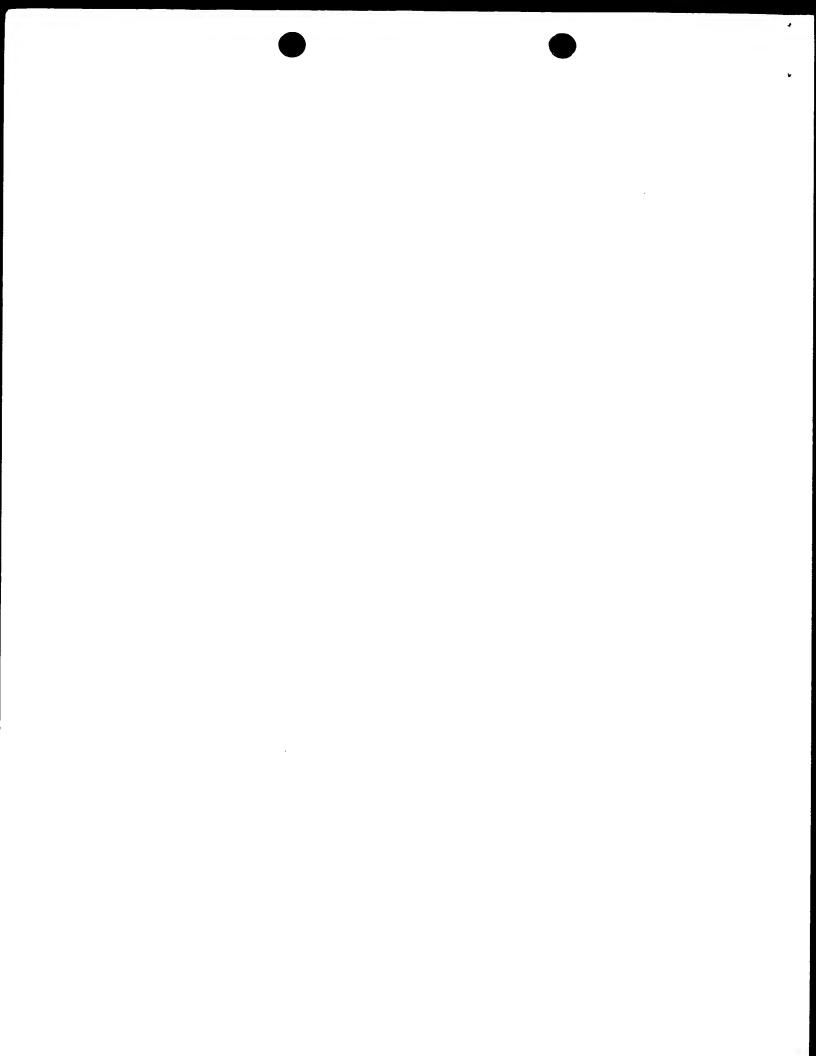
PCT

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BRENGTS SEP 2000 WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

		(4111010 00 01 109.0		
Référence du d mandataire CC/vm-AM1	ossier du déposant ou du 345	POUR SUITE A DONNE	voir la noti R préliminair	fication de transmission du rapport d'examéd e international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande interr	nationale n°	Date du dépot international (jou	ır/mois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)
PCT/FR99/0		31/05/1999		03/06/1998
C08F279/02		IB) ou à la fois classification nationa	lle et CIB	
Déposant ATOFINA et	t al.			
Le prése internation	nt rapport d'examen pré onal, est transmis au dép	liminaire international, établi pa posant conformément à l'article	r l'administara 36.	tion chargée de l'examen préliminaire
2. Ce RAPI	PORT comprend 6 feuille	es, y compris la présente feuille	de couverture) .
été i l'adr adm	madifiána et qui content	de base au présent rapport ou 'examen préliminaire internatio	de feuilles con	des revendications ou des dessins qui ont Itenant des rectifications faites auprès de le 70.16 et l'instruction 607 des Instructions
	ent rapport contient des Base du rapport	indications relatives aux points	suivants:	
II	☐ Priorité			turnatur et le monibilité
III	 Absence de formula d'application industr 	ition d'opinion quant à la nouve ielle	aute, l'activite	inventive et la possibilité
IV	☐ Absence d'unité de			
٧	 Déclaration motivée d'application industr 	selon l'article 35(2) quant à la rielle; citations et explications à	nouveauté, l'a l'appui de cett	ctivité inventive et la possibilité e déclaration
VI	□ Certains documents	s cités		
VII	☑ Irrégularités dans la	demande internationale		
VIII	☐ Observations relative	es à la demande internationale	•	
		remon préliminaire	te d'achèvemen	t du présent rapport
Date de prése internationale	entation de la demande d'ex	amen premimane		
03/12/1999	9		it. U	4. 00
Nom et adres	sse postale de l'administrationistration	on chargée de Fo	nctionnaire auto	risé
- M	Office européen des brevet D-80298 Munich	H	ollender, C	Was a ser a
<u> </u>	Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 52		de télémbono (10 80 2399 8165



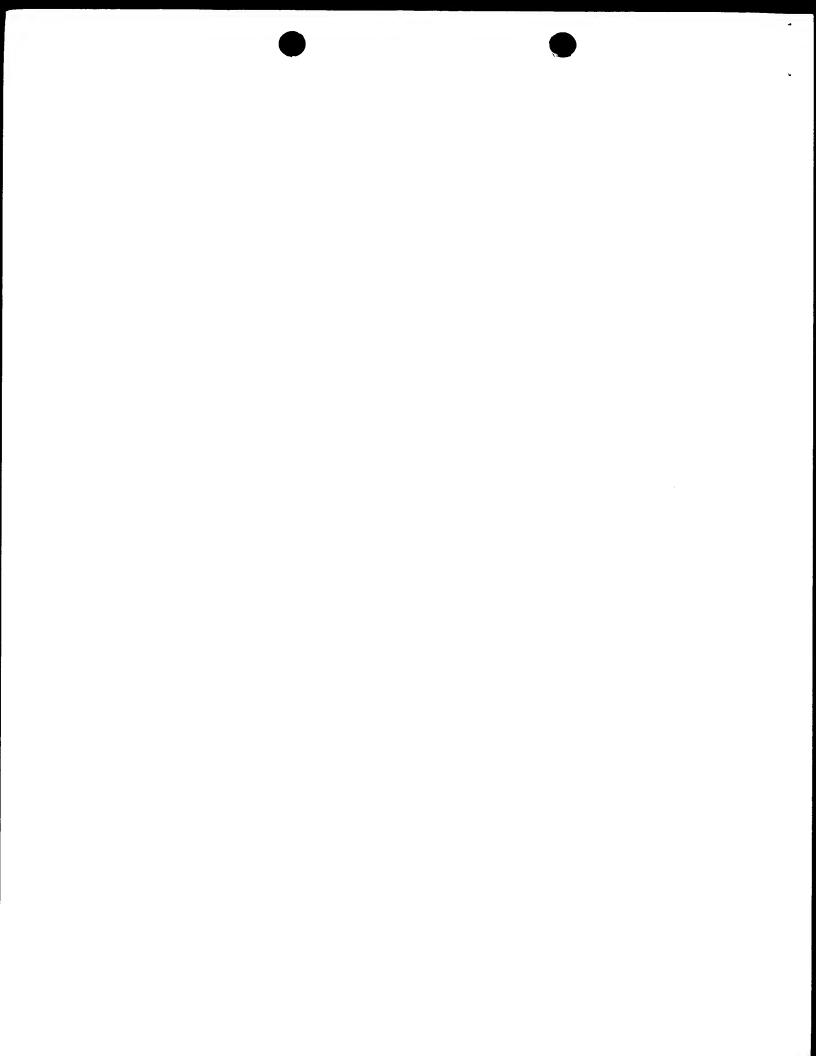
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

I.	Base	du	rapport	ŧ

1.	l'offic rapp	re récenteur en rér	sur la base des éléments ci-ap ponse à une invitation faite conf rement déposées" et ne sont pas	ormément à l'	article 14 sont conside	érées, dans le present
	Des	cription, pages:				
	1-24		version initiale			
	Rev	endications, N°:				
	1-42	:	reçue(s) le	06/07/2000	avec la lettre du	05/07/2000
	Des	sins, feuilles:				
	1/5-	5/5	version initiale			
2.	Les	modifications ont e	entrainé l'annulation :			
		de la description,	pages:			
		des revendication	·			
		des dessins,	feuilles :			
3.		Le présent rappor comme allant au- (règle 70.2(c)) :	t a été formulé abstraction faite delà de l'exposé de l'invention to	(de certaines el qu'il a été d) des modifications, qu éposé, comme il est ir	ui ont été considérées ndiqué ci-après

4. Observations complémentaires, le cas échéant :



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

- V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- 1. Déclaration

Nouveauté

Oui: Revendications 1-42

Non: Revendications

Activité inventive

Oui: Revendications 1-42

Non: Revendications

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-42

Non: Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10) et / ou

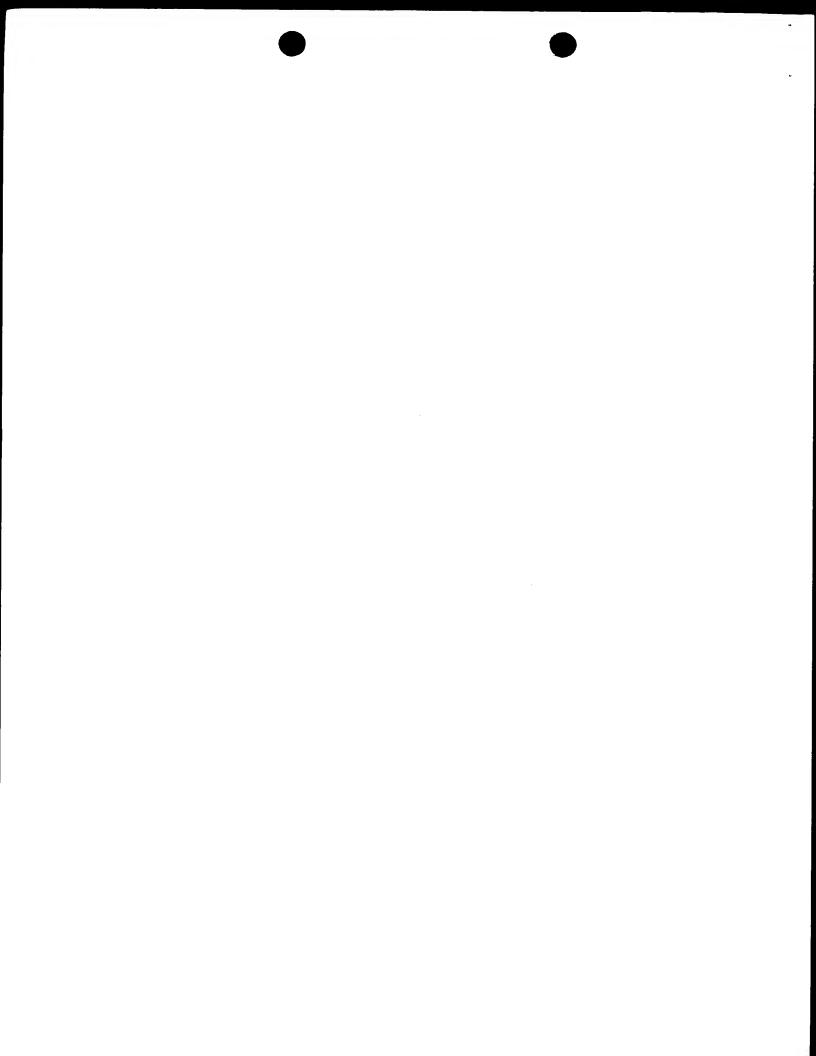
2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants, numérotés en fonction de leur ordre de citation dans le rapport de recherche internationale:

D2: EP-A-0 726 280 (cité dans la demande)

D3: WO-A-97 36944

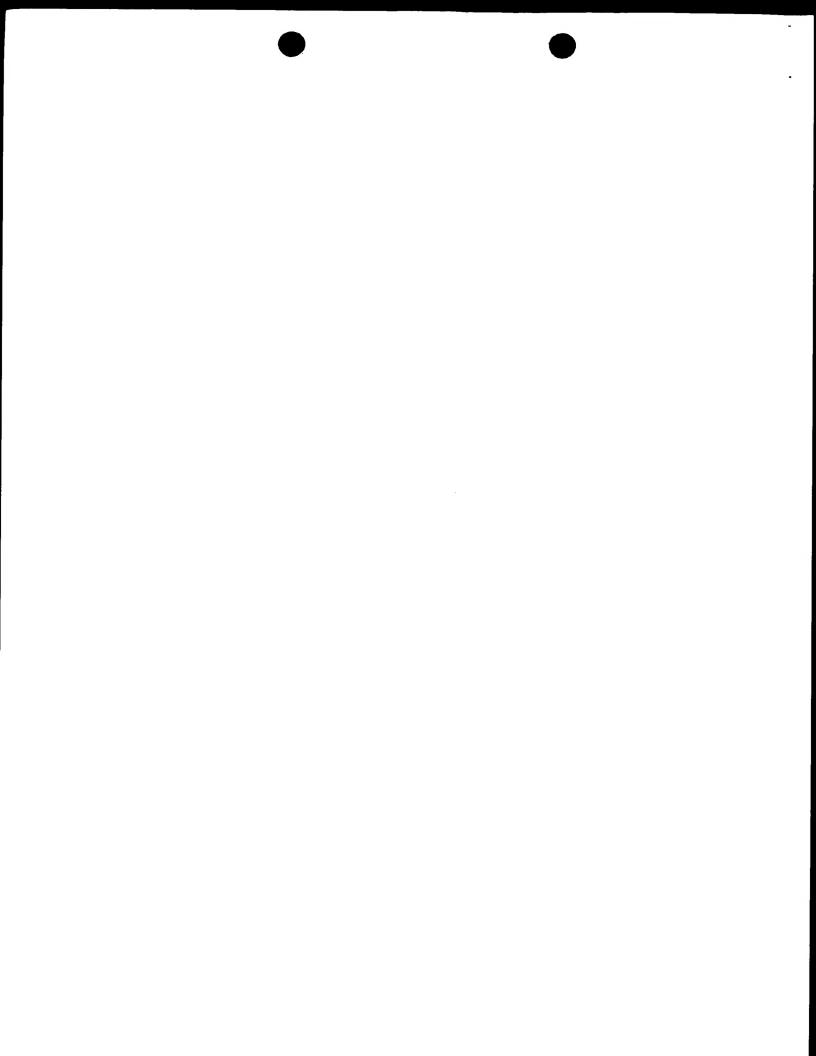
D4: WO-A-96 15166

D5: WO-A-97 46593

D6: DD-A-294 493

- 1. Le procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc telle qu'il est défini dans la revendication 1 amendée, les compositions telles qu'elles sont définies dans la revendication 34 et dans la revendication 35 amendée ainsi que l'objet de la revendication 41 sont nouveaux (article 33(2) PCT), en raison de l'absence d'une divulgation directe et sans aucune équivoque dans l'art antérieur pertinent, constitué par les documents D2 à D6, d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc dont la morphologie et la distribution de la taille des nodules est conforme à ce qui est requis dans les revendications indépendantes 1, 34, 35 et 41.
- 2. Le contenu du document D2, qui est considéré comme représentant l'état de la technique le plus pertinent, diffère de l'objet des revendications 1, 34 et 35 en ce qu'un amorceur de polymérisation n'y est pas nécessairement requis et en ce que la relation spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande, et aucune des distributions de la taille des nodules qui y sont spécifiées n'y sont divulguées.

Selon la présente demande, le problème à résoudre réside dans la mise au point d'un procédé permettant de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules d'une composition vinylaromatique choc; le procédé visé doit permettre l'obtention de compositions particulièrement



résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée et il doit également mener à des compositions présentant une fluidité et un point vicat élevé.

Aucun des documents D3 à D6 ne comporte un enseignement particulier relatif à l'incidence d'une relation du type de celle spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande sur la distribution de la taille des nodules et sur leur morphologie qui inciterait l'homme du métier, confronté au problème technique exposé ci-dessus, à modifier ou à adapter le contenu du document D2 pour obtenir ainsi un objet couvert par les termes des revendications 1, 34 ou 35 et permettant donc d'obtenir les mêmes résultats que ceux exposés dans les exemples de la présente demande ou dans l'exemple supplémentaire fourni par le demandeur dans sa lettre en date du 5 juillet 2000.

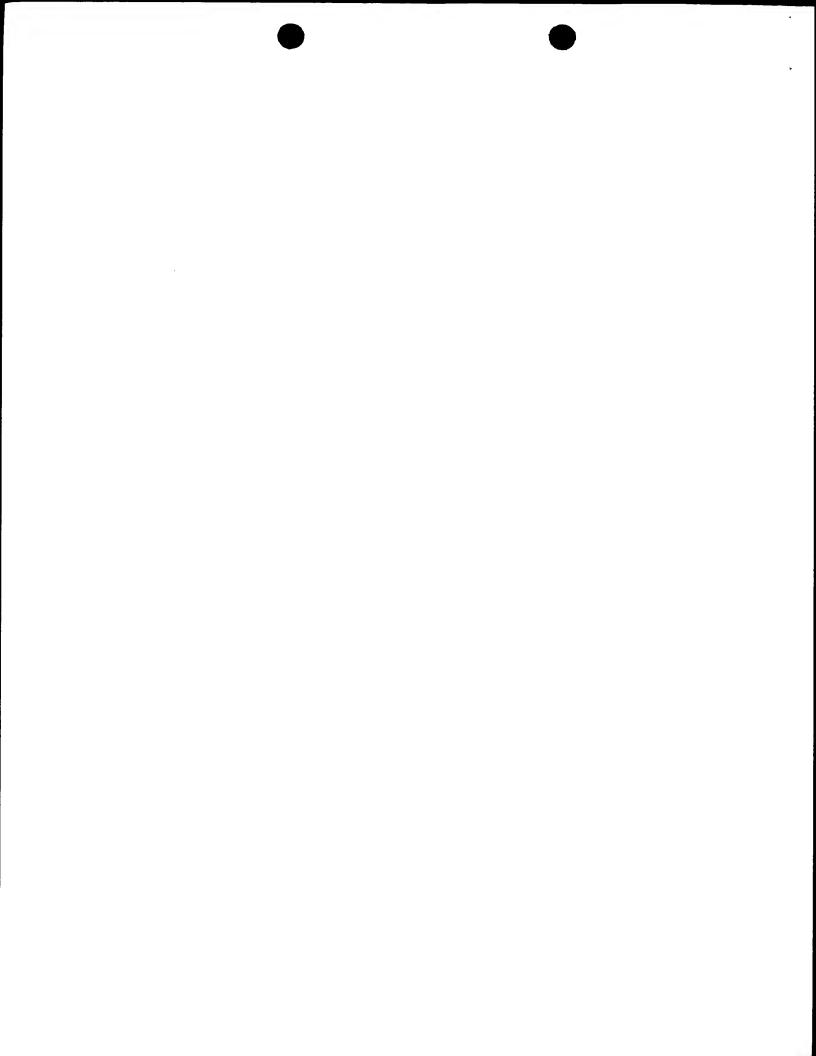
L'objet des revendications 1, 34, 35 et les coffrets réalisés par injection d'une composition selon la revendication 35 qui sont spécifiés dans la revendication indépendante 41 impliquent donc également une activité inventive (Article 33(3) PCT).

3. Les revendications 2 à 33 dépendent de la revendication 1 et les revendications 36 à 40 et 42 dépendent de la revendication 34 et/ou de la revendication 35. Elles satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

Concernant le point VI Certains documents cités

Certains documents publiés (règle 70.10)

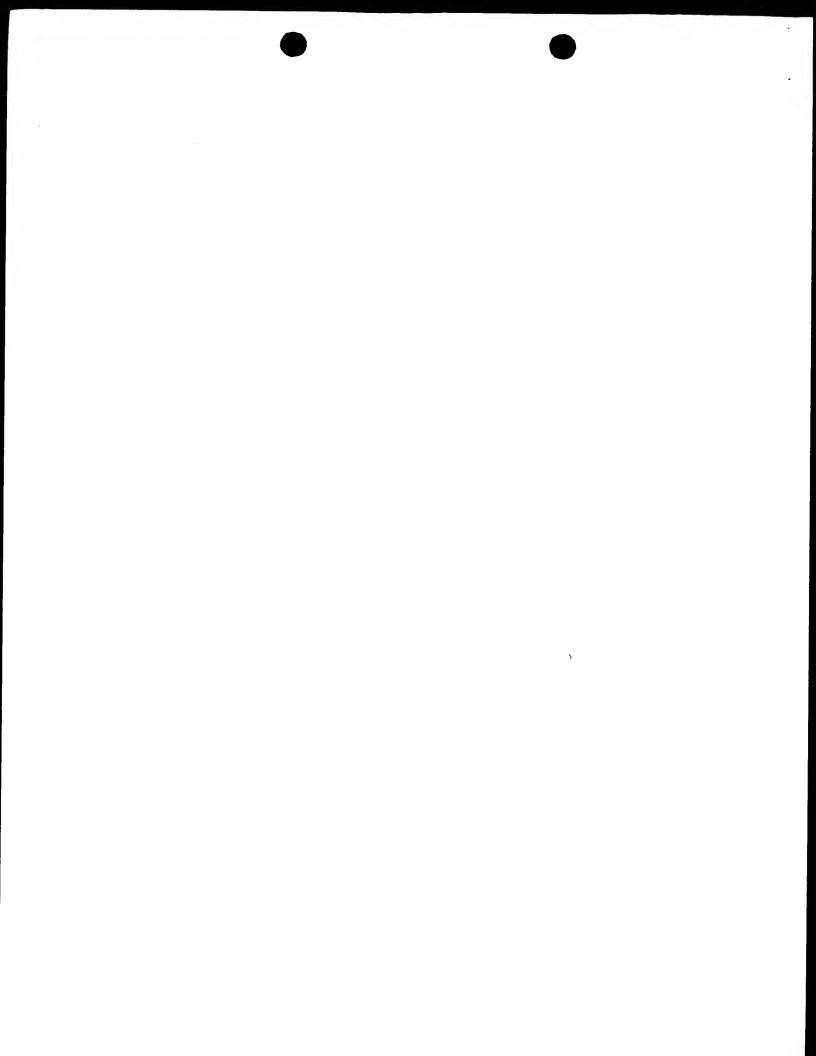
Demande n° Brevet n°	Date de publication (jour/mois/année)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Date de priorité (valablement revendiquée) (jour/mois/année)
EP-A-0903354 (D1)	24.03.1999	07.09.1998	19.09.1997 29.05.1998



RAPPORT D'EXAMEN Demande internationale n° PCT/FR99/01272 PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Concernant le point VII Irrégularités dans la demande internationale

- Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D3 et D6 et ne cite pas ces documents.
- 2. La description ne concorde pas avec les revendications, comme l'exige la règle 5.1 a) iii) PCT.



20

30

35

06-07-2000

PCT/FR99/01272

CLMS

25 REVENDICATIONS

- 7. Procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un radical libre stable qui n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation au caractère greffant adapté pour que ladite composition
 - -soit telle que dans l'une de ses coupes au moins 90 % de la surface totale occupée par les nodules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m, ou alors
 - soit telle qu'elle comprend des nodules de type multi-occlusion et soit telle que dans l'une de ses coupes
 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,
 - -5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm,

25 ladite étape étant telle que :

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milleu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- -si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation avant inversion de phase,
- -si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur introduit avant inversion de phase, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :



15

CLMS

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

0,05 < FSFR × (SFR) < 0,5.

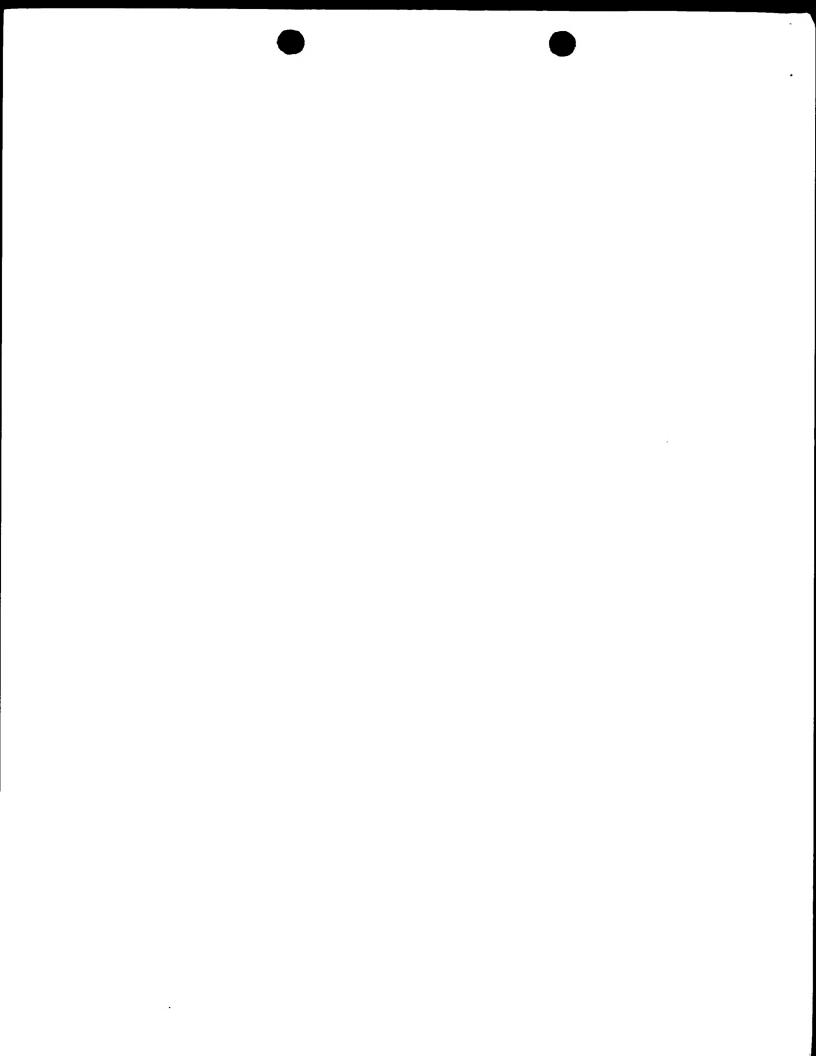
10 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de 1.10⁻⁶ à 1.10⁻².
- 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x F_{AMO} sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 2 . 10-4.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 4 . 10-4.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 6 . 10-4.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.

	•	

20

- 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
- 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
 - 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules,
 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm,
 - -5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μ m.
- 25 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- 30 dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
 - 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,



20

25

35

- dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 5 ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
 - 16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
 - 17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.
 - 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.
 - 19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
 - 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
 - 21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids

·		•	÷
			٠

2()

30

29

aliant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre aliant de 70 000 à 150 000.

- 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
 - 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
 - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
 - peroxyde de dicumyle,
 - peroxyde de ditertiobutyle,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,
- tertiobutylperoxyacétate,
 - peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
 - perbenzoate de tertiobutyle,
 - éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle.
 - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
 - bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
 - bis(tert-butyi)-3,3butyrate d'éthyle,
 - 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propana.
- 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 25 ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétels.
 - 25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
 - 26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
 - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- 35 bis(tert-butylperoxy)1-1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.

		•
	÷	

- 27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que T_½ 20°C < T < T_½ + 20°C dans laquelle T_½ représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 15 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que T½ 10°C < T < T½ + 10°C.</p>
- 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
 - 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 25
 33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 30 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
- 35. Composition selon la revendication précédente ou comprenant un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère, comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition comprend des



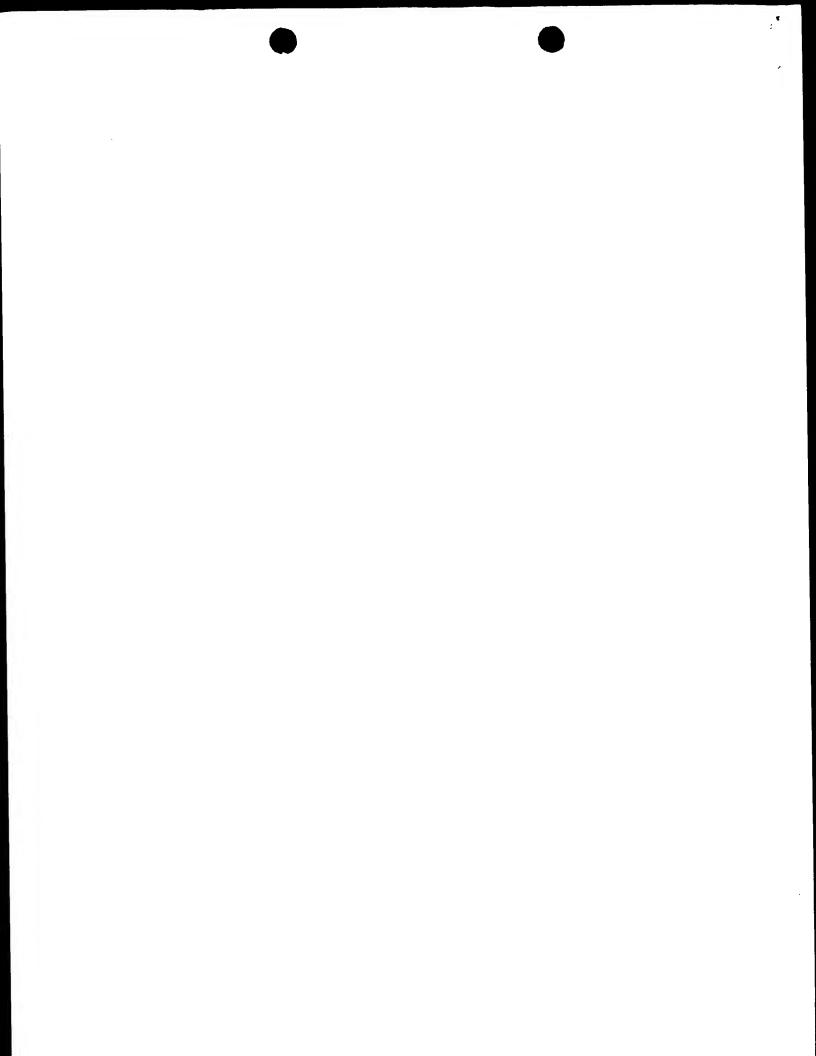
10

20

31

nodules de type multi-occlusion et est telle que dans l'une de ses coupes

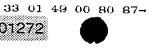
- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μm,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μ m.
- 36. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
 - 37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 30 38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15 g/10 min (ISO 1133 H), la température vicat 1 kg est supérieure à 94°C (ISO 306 A50) et la résistance aux chocs izod sur barreau entaillé est supérieure à 8 kJ/m² (ISO 180/1A).



10

06-07-2000

PCT/FR99/01272

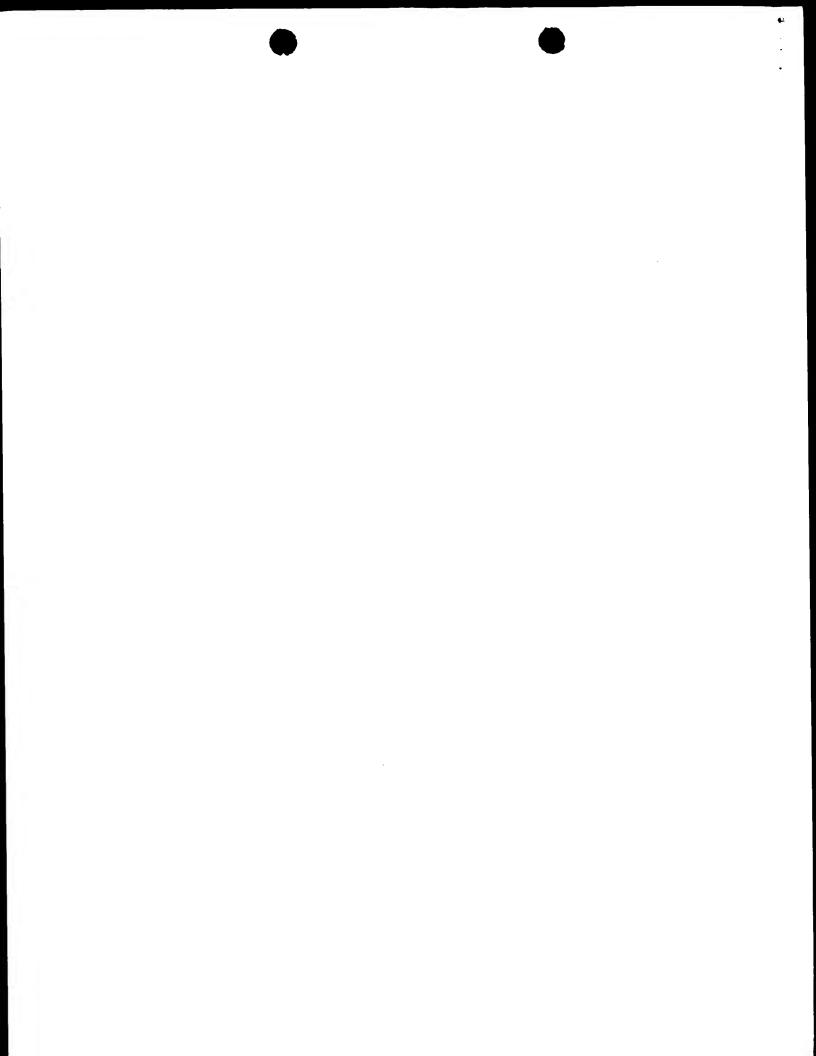


CLMS

32

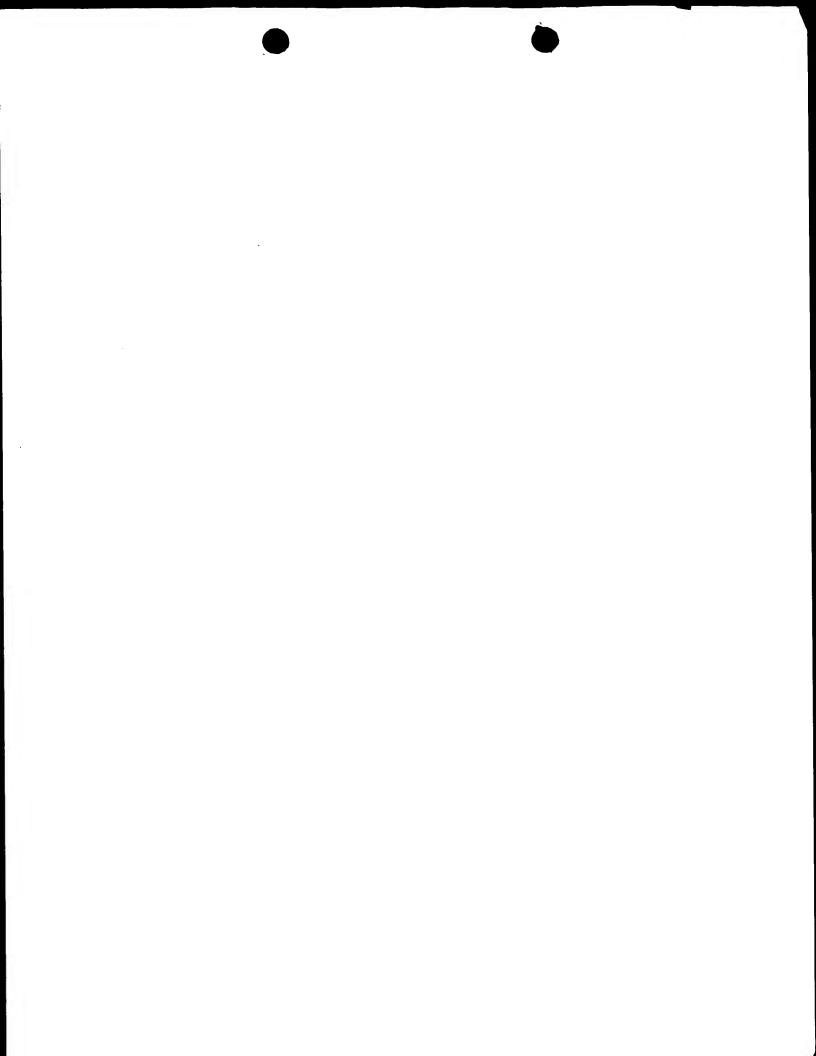
- 40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5°C et la résistance aux chocs izod sur barreau entaillé est supérieure à 9 kJ/m².
- 41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.

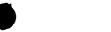
42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm.



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL		
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)	COLOMBIER, Christian Atofina DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/mv-AM1345	NOTIFICATION IMPORTANTE		
Demande internationale no PCT/FR99/01272	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 mai 1999 (31.05.99)		
Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui co X le déposant l'inventeur	oncerne: le mandataire le représentant commun		
Nom et adresse ELF ATOCHEM S.A. 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR FR no de télécopieur Nationalité (nom de l'Etat) FR no de télécopieur		
	no de téléimprimeur		
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changem la personne X le nom l'adres:			
Nom et adresse ATOFINA 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux	Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat) FR FR no de téléphone		
FRANCE	no de télécopieur		
	no de téléimprimeur		
3. Observations complémentaires, le cas échéant:			
4. Une copie de cette notification a été envoyée:			
À l'office récepteur à l'administration chargée de la recherche internationa	aux offices désignés concernés Le X aux offices élus concernés		
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire int	ernational autre destinataire:		
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Sean Taylor		
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38		



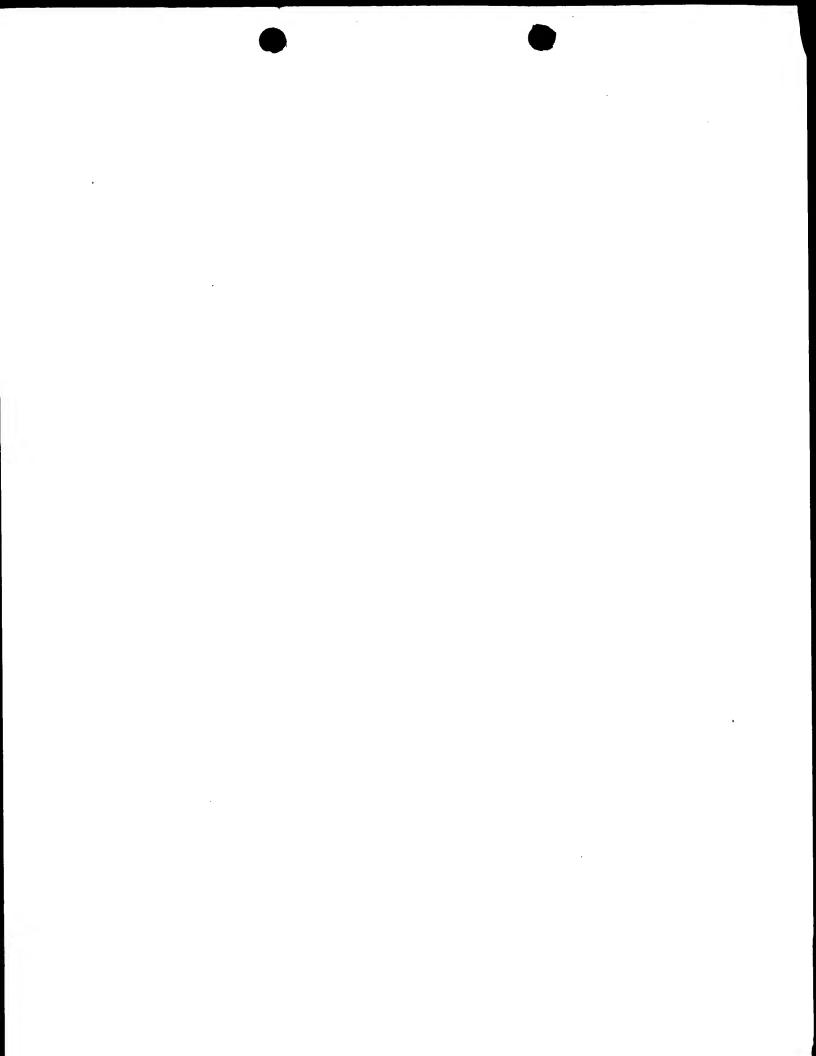




TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

	le BUREAU INTERN	NATIONAL	
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)	Atofina DCRD/DI Cours M La Défer	ichelet ise 10 Paris La Défense Ce	dex
Référence du dossier du déposant ou du mandataire			
CC/mv-AM1345	İ	NOTIFICATION IMPO	ORTANTE
Demande internationale no PCT/FR99/01272	_	international (jour/mois/a 1999-(31.05.99)	année)
Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui co	ncerne:	<u> </u>	
le déposant l'inventeur	n .	e le représent	ant commun
Nom et adresse	Na	ationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
COLOMBIER, Christian			
Elf Stochem S.A. DCRD/DPI	no	de téléphone 01,49.00,73.61	
Cours Michelet La Défense 10	<u></u>	de télécopieur	
F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE		33.1.49.00.80.87	
FRANCE	no	de téléimprimeur	
.•		·	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changem	nt indiqué ci-ar	orès a été enregistré en c	e qui concerne:
la personne le nom X l'adress	е	la nationalité	le domicile
Nom et adresse	N	ationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
ÇOLOMBIER, Christian			
Atofina DCRD/DPI	no	de téléphone	
Cours Michelet La Défense 10		01.49.00.73.61	
F-92091 Paris La Défense Cedex	no.	33.1.49.00.80.87	
FRANCE	<u> </u>	o de téléimprimeur	····
	,,,	, de telempinned	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:			
4. Une copie de cette notification a été envoyée:			
à l'office récepteur		aux offices désignés co	
à l'administration chargée de la recherche internationa	e X	aux offices élus concer	nés
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire int	ernational	autre destinataire:	
	Fonctionnaire	autorisé:	/
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes	. =	Sean Taylor	CAS
1211 Genève 20, Suisse		Jean rayioi	296

no de téléphone (41-22) 338.83.38



MIF TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

CORRECTED VERSION

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou	POUR SUITE voir la notification de transr	mission du rapport de recherche internationale
du mandataire CC/vm-AM1345	A DONNER (formulaire PCT/ISA/220)	et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n°	A DONNER	
· N	Date du dépôt international (jour/mois/année)	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année)
PCT/FR 99/01272	31/05/1999	03/06/1998
Déposant	, ,	
		· ·
ELF ATOCHEM S.A. et al.		
	• •	
Le présent rapport de recherche internatio déposant conformément à l'article 18. Une	onale, établi par l'administration chargée de la re e copie en est transmise au Bureau international	cherche internationale, est transmis au
40p00411 00111011101114 4 1 4 1 1 1 1 1 1 1	соріе еп езі transmise au bureau international	•
Ce rapport de recherche internationale cor	mprend3feuilles.	
	l'une copie de chaque document relatif à l'état de	s la tanhainus mil v ont sitá
		e ia technique qui y est cite.
Base du rapport		
a. En ce qui concerne la langue, la r	echerche internationale a été effectuée sur la ba	ase de la demande internationale dans la
langue dans laquelle elle a ete dep	posée, sauf indication contraire donnée sous le r	même point.
la recherche internationale	a été effectuée sur la base d'une traduction de	la demande internationale remise à l'administration.
la recherche internationale a été e	s de nucléotides ou d'acides aminés divulgué ffectuée sur la base du listage des séquences :	es dans la demande internationale (le cas échéant),
contenu dans la demande	internationale, sous forme écrite.	
	internationale, sous forme déchiffrable par ordi	nateur.
	Iministration, sous forme écrite.	
	lministration, sous forme déchiffrable par ordinat	eur
La déclaration, selon laque		et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la
La déclaration, selon laque	elle les informations enregistrées sous forme déc présenté par écrit, a été fournie.	chiffrable par ordinateur sont identiques à celles
2. Il a été estimé que certair	nes revendications ne pouvaient pas faire l'o	tit - Audition of a company () - in the company ()
	l'invention (voir le cadre II).	ojet a'une recnerche (voir le cadre 1).
	The state of the s	
4. En ce qui concerne le titre,		
	r'il a été remis par le déposant.	
	dministration et a la teneur suivante:	
	Allinotiation of a la tonour our anto.	
5. En œ qui concerne l'abrégé,		
	'il a été remis par le déposant	
le texte (reproduit dans le c présenter des observations de recherche internationale	adre III) a été établi par l'administration conform à à l'administration dans un délai d'un mois à con	rément à la règle 38.2b). Le déposant peut npter de la date d'expédition du présent rapport
6. La figure des dessins à publier avec l'a	9.	1-5
suggérée par le déposant.	rolege cot is Lighte II	
parce que le déposant n'a p	the arrestat de Carra	Aucune des figures n'est à publier.
parce que cette figure carac		·
	xense mieux rinvention.	

MARRIED TECT SERVE

RAPPORT DE PECHERCHE INTERNATIONALE



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F279/02 C08L51/04

C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		<u> </u>
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	on des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier		1-40,42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 -page 5, ligne revendications 1-13; exemples 1-	.3; -7	1-40,42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, lig page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 -page 7, ligne		1-40,42, 43
X Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles	de brevets sont indiqués en annexe
"A" docume consid "E" docume ou apr "L" docume priorité autre c "O" docume une e) "P" docume	ent définissant l'état général de la technique, non léré comme particulièrement pertinent ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international rès cette date ent pouvant jeter un doute sur une revendication de é ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à quosition ou tous autres moyens ent publié avant la date de priorité revendiquée	être considérée comme nouvell inventive par rapport au docum "Y" document particulièrement pertir ne peut être considérée comme lorsque le document est associ documents de même nature, ce pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la mê	ant pas à l'état de la our comprendre le principe e de l'invention ent; l'inven tion revendiquée ne peut e ou comme impliquant une activité ent considéré isolément tent; l'inven tion revendiquée bimpliquant une activité inventive é à un ou plusieurs autres otte combinaison étant évidente
Date à laqu	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rap	port de recherche internationale

2

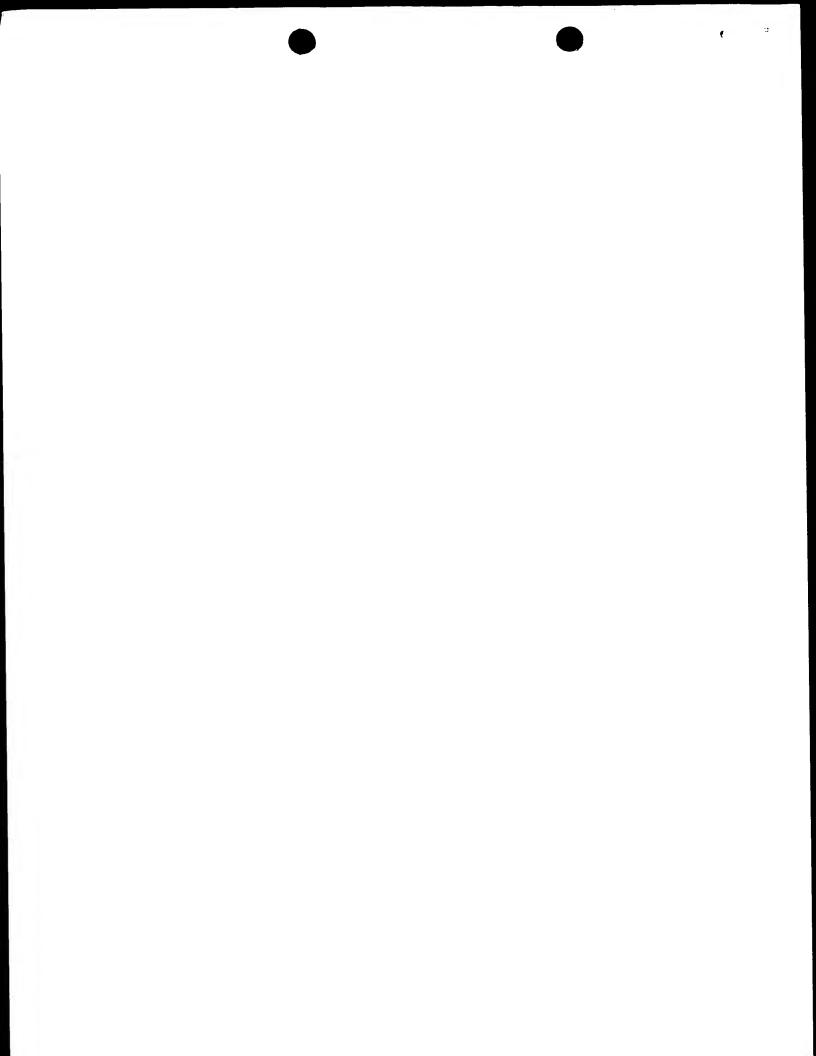
6 janvier 2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

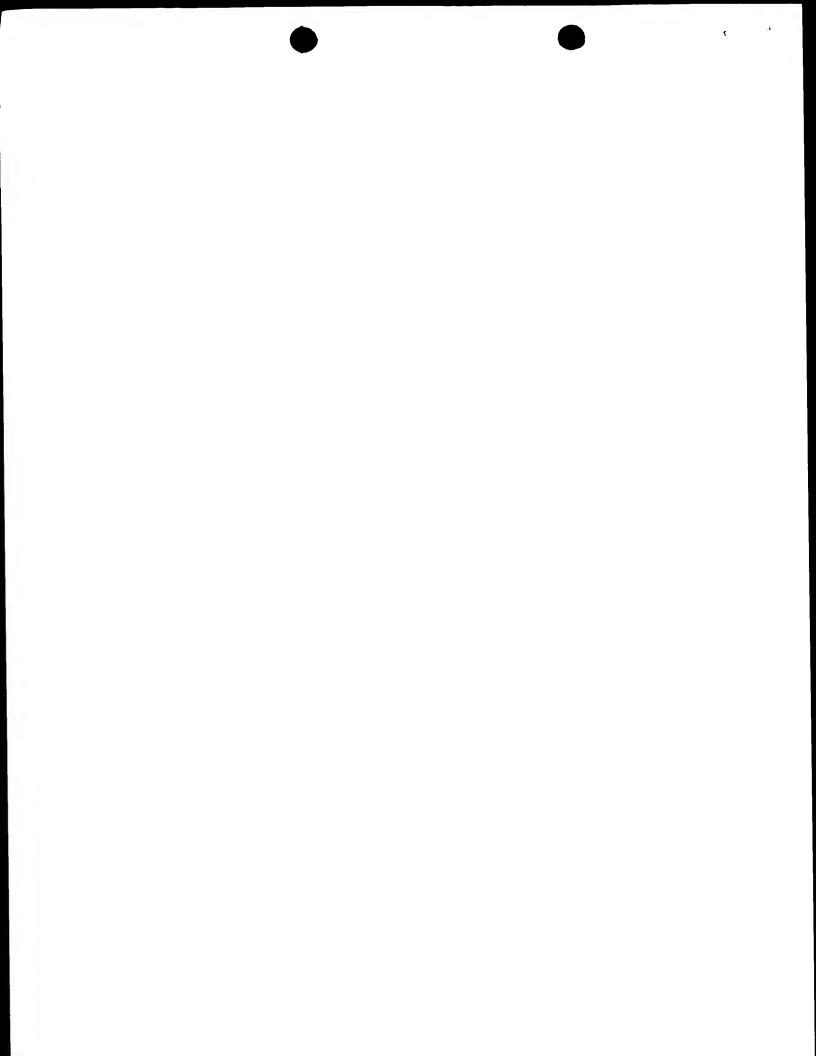
2 7. 07. 1999



RAPPORT DE MERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 99/01272

	DCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Catégorie °	Identification des documents cites, avec,le cas ecreant, i mulcation des passages per tilletits	
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27	1-40,42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT; ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5	1-40,42, 43



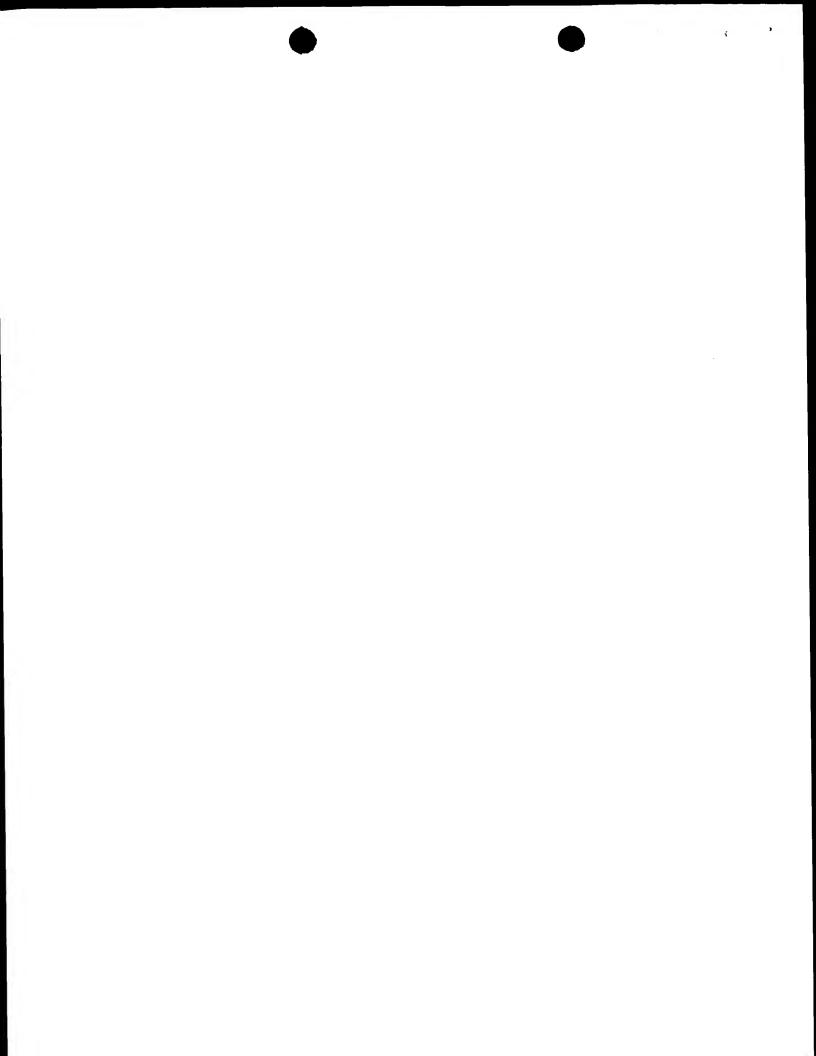
RAPPORT DE CHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

F

Demande Internationale No PCT/FR 99/01272

Document brevet cité lu rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354 A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A JP 11147912 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 02-06-1999 22-03-1999
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 187182 T AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D DE 69602138 T DE 69602138 T DE 69605334 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A ES 2132886 T FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A SG 50421 A SG 50421 A SG 50421 A	09-08-1996 15-12-1999 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 25-11-1999 05-01-2000 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 16-08-1999 08-08-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 08-08-1996
WO 9736944 A	09-10-1997	AU 1975697 A AU 711277 B AU 2594697 A CN 1214705 A CN 1215402 A EP 0889918 A EP 0889890 A HU 9902432 A PL 329114 A PL 329115 A WO 9736894 A US 5721320 A	22-10-1997 07-10-1999 22-10-1997 21-04-1999 28-04-1999 13-01-1999 13-01-1999 29-11-1999 15-03-1999 09-10-1997 24-02-1998
WO 9615166 A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999

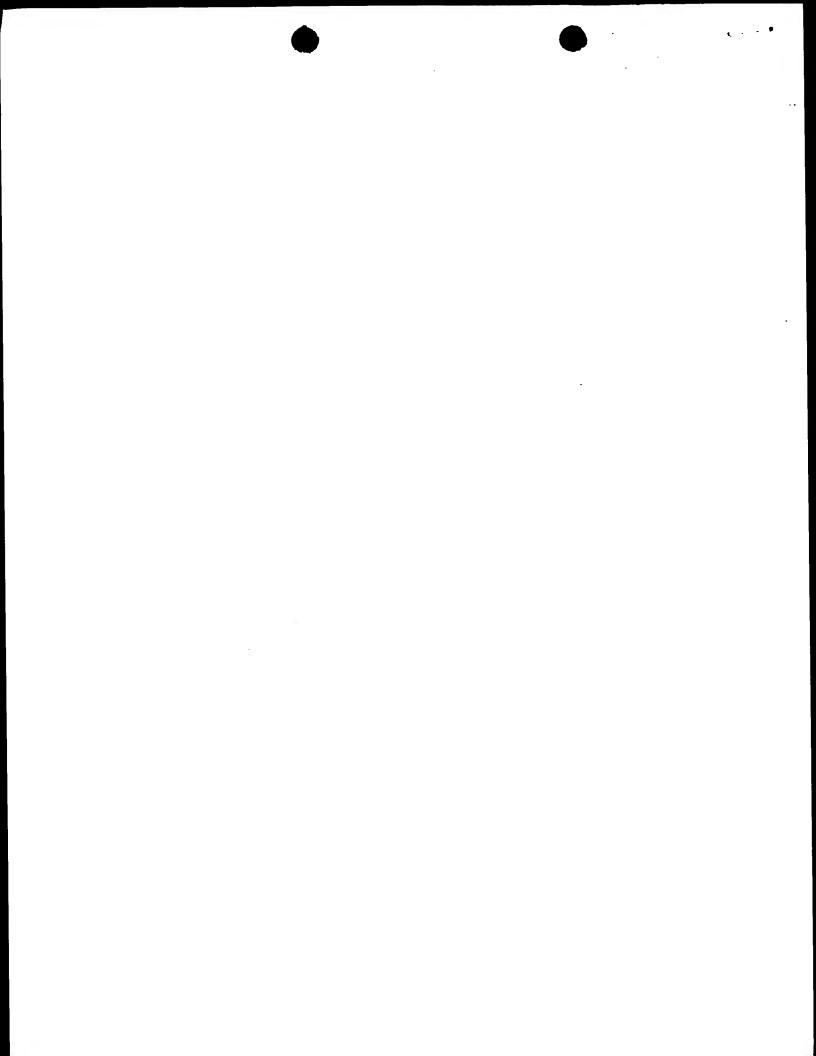


RAPPORT DE CHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets



Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999	
DD 294493 A	02-10-1991	AUCUN		



Translation

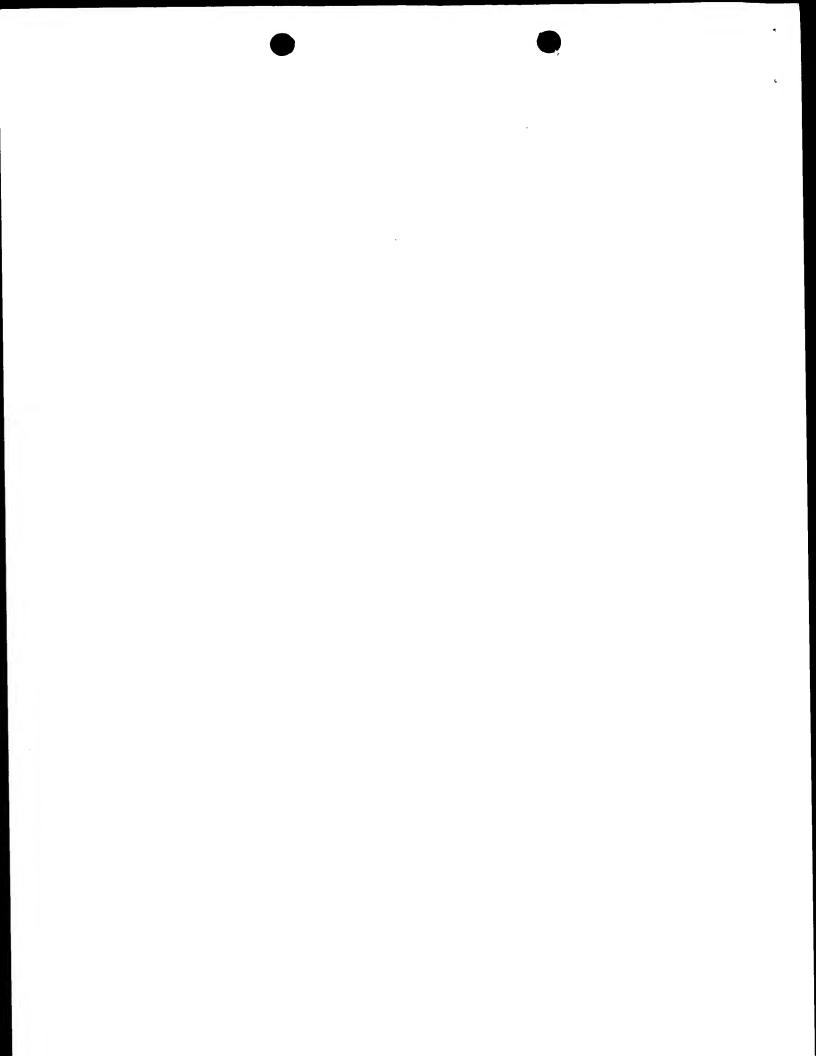
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

00/MY 1 HV11545	CC/mv-AM1345 FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of Interpretation Preliminary Examination Report (Form PCT/IPE				
International application No. International f	ling date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)			
	y 1999 (31.05.99)	03 June 1998 (03.06.98)			
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 279/02					
Applicant ATOFINA					
This international preliminary examination report Authority and is transmitted to the applicant according	has been prepared by this g to Article 36.	International Preliminary Examining			
2. This REPORT consists of a total of6	sheets, including this cover sh	neet.			
This report is also accompanied by ANNEXI been amended and are the basis for this report (see Rule 70.16 and Section 607 of the Admit	I ABO/OF SDEETS CONTAINING PA	otitiontions d- 1 C 1			
These annexes consist of a total of8	sheets.				
3. This report contains indications relating to the following items:					
I Basis of the report					
II Priority					
III Non-establishment of opinion with r	egard to novelty, inventive st	ep and industrial applicability			
IV Lack of unity of invention					
V Reasoned statement under Article 35 citations and explanations supporting	6(2) with regard to novelty, in g such statement	ventive step or industrial applicability;			
VI Certain documents cited					
VII Certain defects in the international a					
VIII Certain observations on the internation	onal application				
Date of submission of the demand	Date of completion of	this report			
03 December 1999 (03.12.99)	11 Sept	ember 2000 (11.09.2000)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer	·			
Facsimile No.	Telephone No.				



International application No.

PCT/FR99/01272

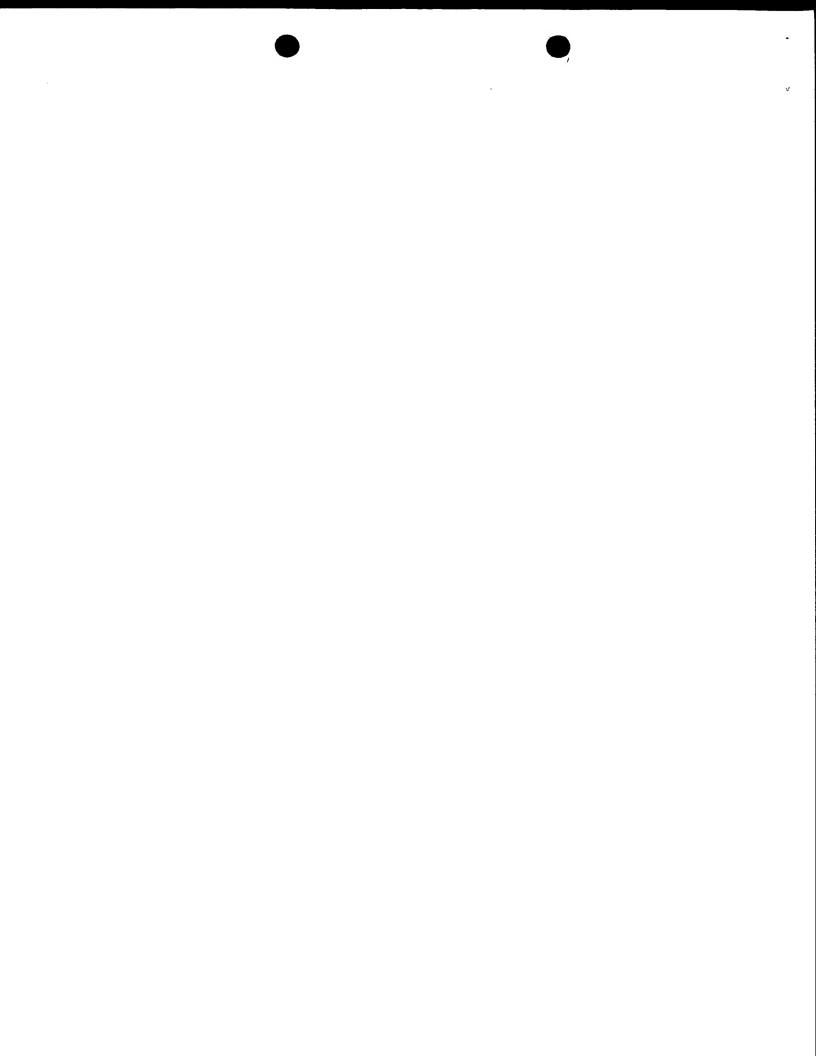
I. Basis of th	ne report				
1. This report	rt has been drawn of the 14 are referred to	on the basis of in this report a	(Replacement shee s "originally filed'	ets which have been furnished to and are not annexed to the r	the receiving Office in response to an invitation report since they do not contain amendments.):
	the international	application as	originally filed.		
\boxtimes	the description,	pages	1-24	_, as originally filed,	
		pages		_, filed with the demand,	
		pages		, filed with the letter of	
		pages		_, filed with the letter of	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
\boxtimes	the claims,	Nos		_ , as originally filed,	
		Nos.		, as amended under Articl	le 19,
				_, filed with the demand,	
		Nos.	1-42	_ , filed with the letter of	06 July 2000 (06.07.2000) ,
		Nos		_, filed with the letter of	
\boxtimes	the drawings,	sheets/fig	1/5-575	_ , as originally filed,	
		sheets/fig		_, filed with the demand,	
		sheets/fig		_ , filed with the letter of	······································
		sheets/fig		_, filed with the letter of	
2. The ameno	lments have resulte	ed in the cance	llation of:		
	the description,	pages			
	the claims,	Nos			
	the drawings,				
3. La This to go	report has been es beyond the disclo	stablished as if osure as filed, a	(some of) the an as indicated in th	nendments had not been mad e Supplemental Box (Rule 7	de, since they have been considered (0.2(c)).
4 4 1 1 1 1 1					
4. Additional	observations, if ne	cessary:			
					Ì

		•	J
		÷	

International application No.

PCT/FR99/01272

VI. Certain documents cited							
1. Certain	published documents (Rule	70.10)					
_	Application No. Patent No.	Publication d		Filing date (day/month/year)		Priority date (valid clain (day/month/year)	m)
-					-		
							1
							İ
	ritten disclosures (Rule 70.9) Kind of non-written disclos		Date of non-written		referring to	f written disclosure o non-written disclosure	
			(day/month/y		(da	ay/month/year)	ļ
				·			
Se	e the separate	sheet.					



International application No. PCT/FR 99/01272

v.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims	1-42	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-42	YES
1 ()	Claims		NO NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-42	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents, which are numbered according to the order in which they are cited in the international search report:

D2: EP-A-0 726 280 (cited in the application)

D3: WO-A-97 36944

D4: WO-A-96 15166

D5: WO-A-97 46593

D6: DD-A-294 493

- 1. The method for preparing a composition including a vinylaromatic polymer matrix surrounding rubber nodules as defined in amended claim 1, the compositions as defined in claim 34 and amended claim 35, as well as the subject matter of claim 41, are novel (PCT Article 33(2)), since there is no direct and unequivocal disclosure in the relevant prior art, represented by documents D2 to D6, of a composition including a vinylaromatic polymer matrix surrounding rubber nodules, where the morphology and the size distribution of the nodules are as stipulated in independent claims 1, 34, 35 and 41.
 - 2. The content of document D2, which is considered the



PCT/FR 99/01272

most relevant prior art, differs from the subject matter of claims 1, 34 and 35 in that a polymerization initiator is not necessarily required and in that the relationship specified in claim 1 of the present application, and the size distributions of the nodules specified therein, are not disclosed in said document.

According to the present application, the problem to be solved is that of developing a method for monitoring and selecting the morphology, as well as the size distribution, of the nodules of a vinylaromatic shock composition. The method in question should enable particularly shock resistant and/or glossy compositions to be obtained, with a high polymerization speed, and should also lead to compositions having a high fluidity and vicat softening temperature.

None of documents D3 to D6 contains a particular teaching relative to the effect of a relationship such as that specified in claim 1 of the present application on the size distribution of the nodules and on their morphology which would lead a person skilled in the art, confronted with the technical problem exposed above, to modify or adapt the content of document D2 in order to obtain an object covered by the terms of claims 1, 34 or 35 and therefore obtain the same results as those disclosed in the examples of the present application or in the additional example provided by the applicant in his letter of 5 July 2000.

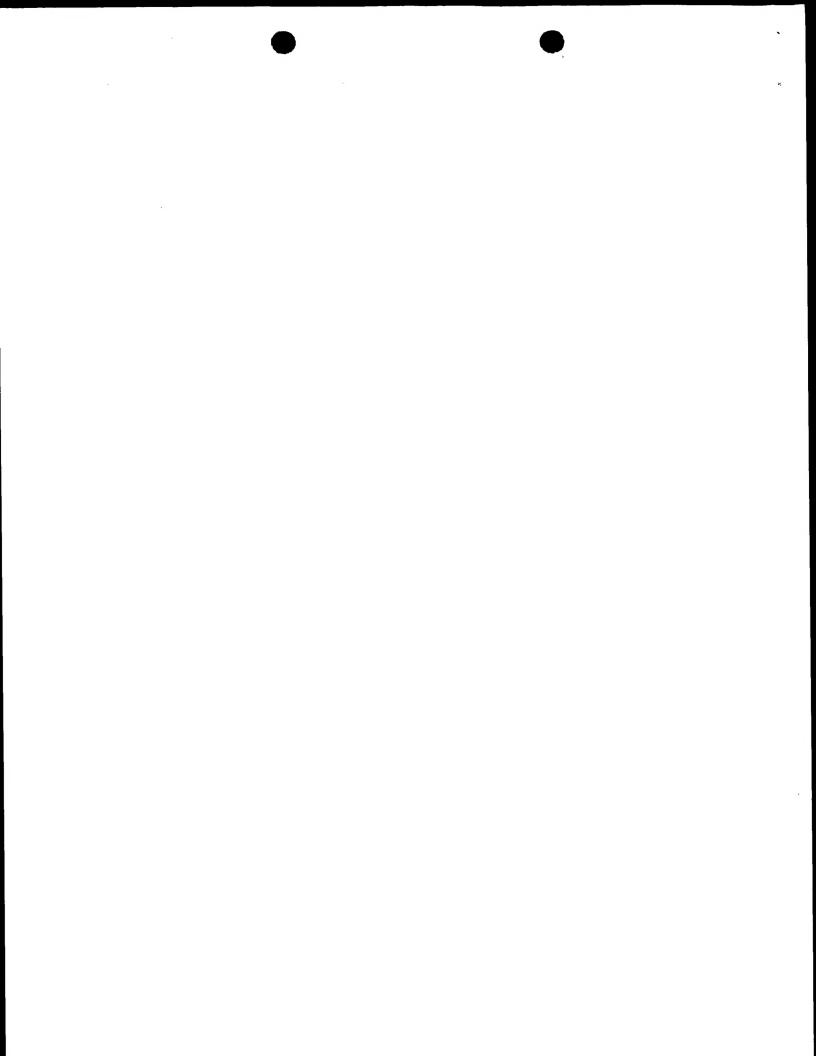
The subject matter of claims 1, 34 and 35, and the



PCT/FR 99/01272

boxes produced by injecting a composition according to claim 35, which are specified in independent claim 41, therefore also involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

3. Claims 2 to 33 are dependent on claim 1 and claims 36 to 40 and 42 are dependent on claim 34 and/or claim 35. They therefore also meet, as such, the PCT requirements of novelty and inventive step.



Supplemental Box (To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

Certain published documents (PCT Rule 70.10)

EP-A-0903354 (D1)

Publication date: 24/03/1999

Filing date: 07/09/1998

Priority date: 19/09/1997, 29/05/1998



VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- Contrary to the requirements of PCT Rule
 (ii), the relevant prior art disclosed in documents D3 and D6 has not been indicated in the description, nor have these documents been cited.
- 2. The description is not in line with the claims, as required by PCT Rule 5.1(a)(iii).

			•
			•
		••	
.			

PCT

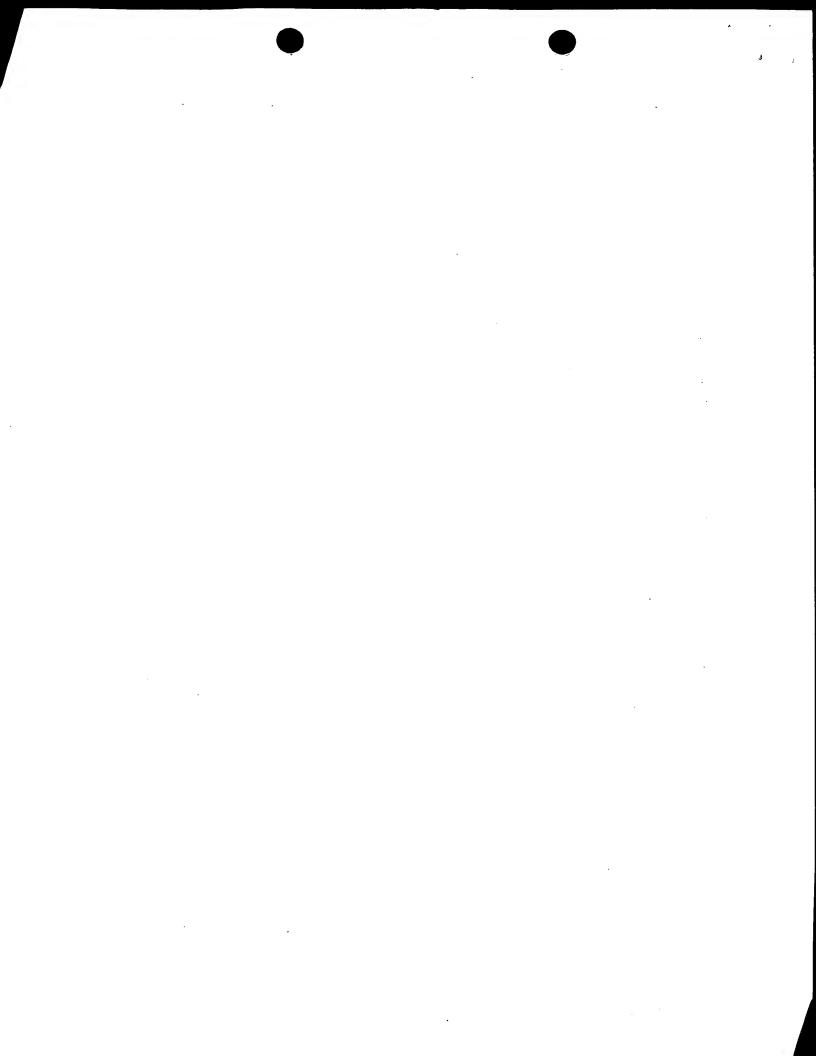
REQUETE

	Réservé à l'office récepteur	
Demande internation	onale nº	
Date du dépôt inter	mational	
Nom de l'office réc	cepteur et "Demande internat	ionale PCT"

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.	Nom de l'office récepteur et	"Demande internationale PCT"				
	Référence du dossier du dép	posant ou du mandataire (facultatif) /vm-AM1345				
Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION POLYMERE VI D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESEN AMORCEUR DE POLYMERISATION.						
Cadre nº II DEPOSANT						
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une per officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domi indiqué ci-dessous.)	rsonne morale, désignation nom du pays. Le pays de cile si aucun domicile n'est	Cette personne est aussi inventeur.				
ELF ATOCHEM S.A. 4/8 Cours Michelet 92800 PUTEAUX	ELF ATOCHEM S.A. 4/8 Cours Michelet 33.1.49.00.73.61					
FRANCE	1	detélécopieur 33.1.49.00.80.87				
	nº	de téléimprimeur				
Nationalité (nom de l'Etat) : Française	Domicile (nom de l'Etat)	FRANCE				
Cette personne est désignés tous les Etats dés désignés tous les Etats dés les Etats-Unis d'A		d'Amérique les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire				
Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S))						
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une pe officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Eiat où le déposant a son dom indiqué ci-dessous.)	rsonne morale, désignation nom du pays. Le pays de icile si aucun domicile n'est	Cette personne est :				
BOUTILLIER Jean-Marc		déposant seulement				
14 rue Michelet 64000 PAU						
FRANCE		inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)				
Nationalité (nom de l'Etat) : Française	Domicile (nom de l'Etat)	FRANCE				
Cette personne est désignés tous les Etats dés les Etats dés les Etats-Unis d'a	ignés sauf k les Etats-Unis seulement	d'Amérique les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire				
D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une f	euille annexe.					
Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE						
La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée du ou des déposants auprès des autorités internationales compétente	pour agir au nom s, comme: mand	dataire représentant commun				
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom: pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) n° de téléphone 01.49.00.73.61						
ELF ATOCHEM S.A. DCRD / DPI - M. Christian COLOMBIER		n° de télécopieur 33.1.49.00.80.87				
Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE Cedex FRANCE	⊢	n° de téléimprimeur				
Adresse pour la correspondance: cochèr cette case lors	que aucun mandataire ni repré	sentant commun n'est/n'a été désigné				

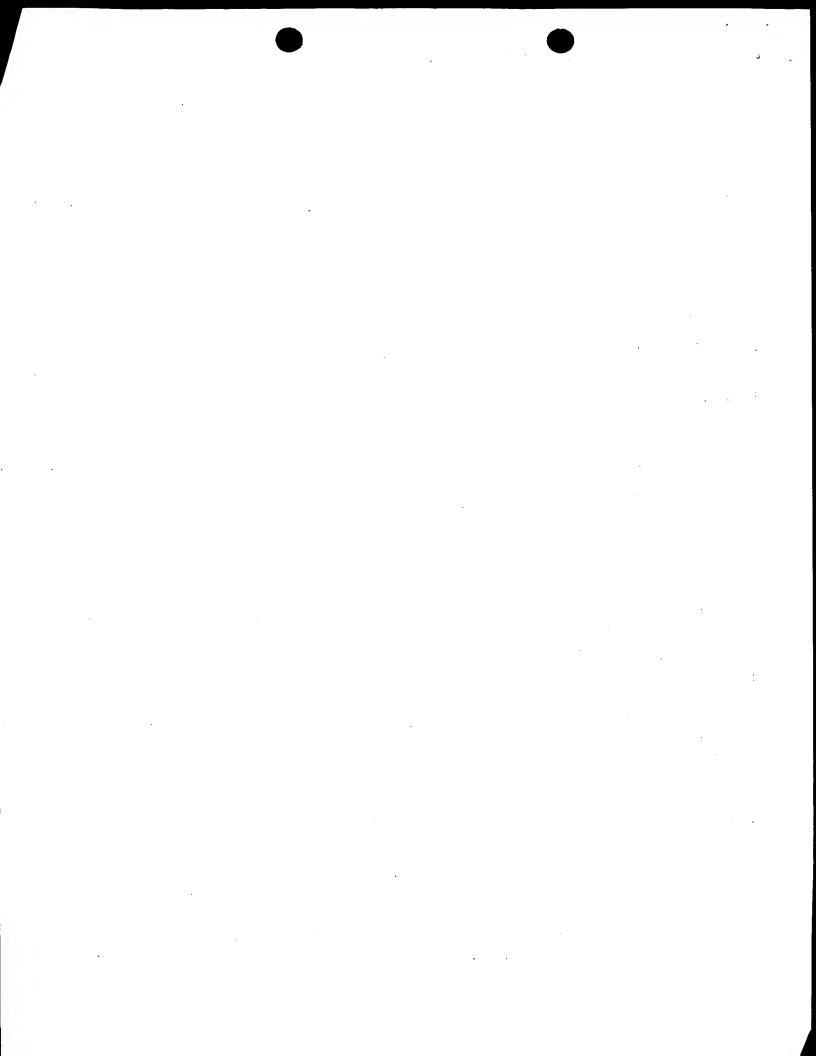
Cadre n		DÉSIGNATION D'ÉTATS						
Les dési	gnatic	ons suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a)) (cou	cher l	es cases appropriées; une au moins doit l'être) :			
Brevet r	région	nal						
	Α̈́P	Brevet ARIPO: GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT						
		Brevet eurasien: AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TP Convention sur le brevet eurasien et du PCT	M Tu	ırkmé	énistan et tout autre État qui est un État contractant de la			
X	EP	Brevet européen: AT Autriche, BE Belgique, CH DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR Fr LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Port Convention sur le brevet européen et du PCT	revet européen: AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, K Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, U Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la					
		OA Brevet OAPI: BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée).						
Brevet		onal (si une autre forme de protection ou de traitement est soul						
Brever					Lesotho			
K)					Lituanie			
					Luxembourg			
ΙΔΙ ΣΧΙ			_		Lettonie			
NZ.								
X		• • • • • •			République de Moldova			
X		_ come _ come ge come come come come come come come com			Madagascar			
X	BB	Barbade	X	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine			
X		Bulgarie		_				
X	BR	Brésil			Mongolie			
X			X		/ Malawi			
X			X		Mexique			
X		et LI Suisse et Liechtenstein	X		Norvège			
Z.	-	Chine	X		Nouvelle-Zélande			
X			X					
			N N	PT	Portugal			
X	CZ	•	==		-			
	DE	Allemagne			Roumanie			
X		Danemark	X		Fédération de Russie			
X	EE	Estonie	X	SD	Soudan			
X	ES	Espagne	X	SE	Suède			
X	FI	Finlande	X	SG	Singapour			
X	GB	Royaume-Uni	X	SI	Slovénie			
X		Grenade	X	SK	Slovaquie			
X		Géorgie	X	SL	Sierra Leone			
X		Ghana	X		Tadjikistan			
X		I Gambie	X.		Turkménistan			
X		Croatie	X	TR				
			X	TT	Trinité-et-Tobago			
X	HU				Ukraine			
	ID	Indonésie	X					
X	IL	Israël			Ouganda			
X	IN	Inde	X	US	•			
X	IS	Islande	_	-	~			
X	JP	Japon	X		Ouzbékistan			
X	KE	Kenya	X		Viet Nam			
X	KG		X		Yougoslavie			
X	KP		X		Zimbabwe			
"	mak				servées pour la désignation (aux fins d'un brevet national)			
[X]	КD	République de Corée	d'E	∃tats q	qui sont devenus parties au PCT après la publication de la			
K		K Kazakhstan	pré	sente	feuille:			
	_							
	LC							
		Sri Lanka	닏					
N N	_LR	Libéria	<u> </u>					
Décla	ration	n concernant les désignations de précaution : outre les	désig	znatio.	ons taites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la			

Déclaration concernant les désignations de précaution: outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)



Feuille nº 3

Cadre nº VI R	EVENDICATIO	N DE PRIOR	ITE				D'autres reve indiquées da	endication ns le cadre	s de priorité sont supplémentaire.	
Date de dépô		Lorsque la demande antérieure est une :								
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année) Numéro de la demande antérieu			ieure	demande nationale : demande régionale :* demande intern					e internationale :	
(1) 3 JUIN 199	8	98 06940		FRANCE		-,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,				
(2)								-		
(2)										
(3)										
antérieures <i>(se</i>	ulement si la dem	ande antérieu	e a éte	re au Bureau internation déposée auprès de l'ateur) indiquées ci-de	l'office	gui, au	x fins de	orme de la	ou des demandes	
				toire d'indiquer dans le cette demande antérieur				un pays pa . Voir le d	rtle à la Convention cadre supplémentaire.	
				LA RECHERCHE						
Choix de l'adminis internationale (I chargées de la recher pour procéder à la l'administration choiss utilisé): ICA / EP (OEB	SA) (si plusieur: rche internationale recherche interna e; le code à deu	s administration sont compétent tionale, indique	es cha cha re Da	mande d'utilisation ite recherche (si un argée de la recherche ite (jour/mois/année) l janvier 1999	ne rech interna	erche ar	ntérieure a été ou demandée à ro	effectuée p cette deri	par l'administration nière) : ou office régional)	
13A /								`		
Cadre nº VIII B										
La présente demand le nombre de feuil		1.	🛭 fe	s éléments cochés ci-a uille de calcul des tax	•	ont joir	its à la présent	te demand	e internationale :	
requête	•	1	pouvoir distinct signé copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant:							
	10 4 1 2 4 1 2 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2			opie au pouvoir gener oplication de l'absenc				cas echeai	11.	
revendications	: 7			ocument(s) de priorité		_		VI au(x) r	point(s):	
abrégé	: 1		_	aduction de la demand					,o.m.(b) .	
dessins	: 5			dications séparées co			` •		re matériel	
partie de la descript au listage des séque			— bi	ologique déposés stage des séquences d	de nucl		_			
Nombre total de fe	euilles : 40	9.		déchiffrable par ordinateur autres éléments (préciser):						
Figure des dess doit accompagner l	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :				Langue de dépôt de la demande internationale : Française					
Cadre nº IX	IGNATURE DI	J DEPOSANI	ו עס י	DU MANDATAIRE	3					
A côté de chaque sign	nature, indiquer le r	nom du signataire	et, si	cela n'apparaît pas clai	irement	à la lec	ture de la requê	te, à quel t	itre l'intéressé signe.	
COLOMBIER	hristian pour l	ELF ATOCH	EM S	S.A.						
			Rés	ervé à l'office récepte	teur =					
Date effective deconstituer la den	e réception des pi nande internation	èces supposée ale :		•					2. Dessins :	
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :										
4. Date de réception demandées selo	on, dans les délais n l'article 11.2) c	, des correction lu PCT :	ns						<u> </u>	
5. Administratio internationale (n chargée de si plusieurs sont c	ompétentes) :	ISA	/	6.	J jusq	nsmission de la u'au paiement	a copie de t de la taxe	recherche différée de recherche.	
			Réser	vé au Bureau internat	tional					
Date de réception original par le Bur	n de l'exemplair eau international	e :								



Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci.

Réservé à l'office récepteur FEUILLE DE CALCUL DES TAXES Demande internationale nº Annexe de la requête Référence du dossier du déposant ou du mandataire CC/vm - AM 1345 Timbre à date de l'office récepteur Déposant ELF ATOCHEM S.A. CALCUL DES TAXES PRESCRITES 400,00 1. TAXE DE TRANSMISSION T 7 372,96 S 2. TAXE DE RECHERCHE . Recherche internationale à effectuer par (Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes en ce qui concerne la demande internationale, inscrire le nom de celle qui est choisie pour la recherche internationale.) 3. TAXE INTERNATIONALE Taxe de base La demande internationale contient __40 2 690,00 30 premières feuilles 600,00 b₂ feuilles suivantes montant additionnel Additionner les montants portés dans les cadres b1 et b2 et inscrire le total dans le cadre B . . . 3 290,00 Taxes de désignation La demande internationale contient _ 74 designations. 6200,00 nombre de taxes de montant de la taxe de désignation désignation dues (maximum 10) Additionner les montants portés dans les cadres B et D, et 9490,00 I inscrire le total dans le cadre I (Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75 % sur la taxe internationale. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit à cette réduction, la somme devant figurer sous I est égale à 25 % de la somme des montants figurant sous B et D.) P TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant). TOTAL DES TAXES DUES Additionner les montants portés dans les cadres 17 262,96 T, S, I et P, et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL Les taxes de désignation seront payées ultérieurement. MODE DE PAIEMENT autorisation de débiter un compte traite bancaire coupons de dépôt (voir ci-dessous) chèque espèces autres (préciser): mandat postal timbres fiscaux AUTORISATION CONCERNANT UN COMPTE DE DÉPÔT (les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement) L'office récepteur/ est autorisé à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus. (cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'office récepteur le permettent) est autorisé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant - ou à le créditer de tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus. est autorisé à débiter mon compte de dépôt du montant de la taxe afférențe à 4'établissement du document de priorité et à sa transmission au Bureau international de l'OMPI. 306 31 mai 1999 Date (jour/mois/année) Numéro du compte de dépôt Signature COLOMBIER Christian

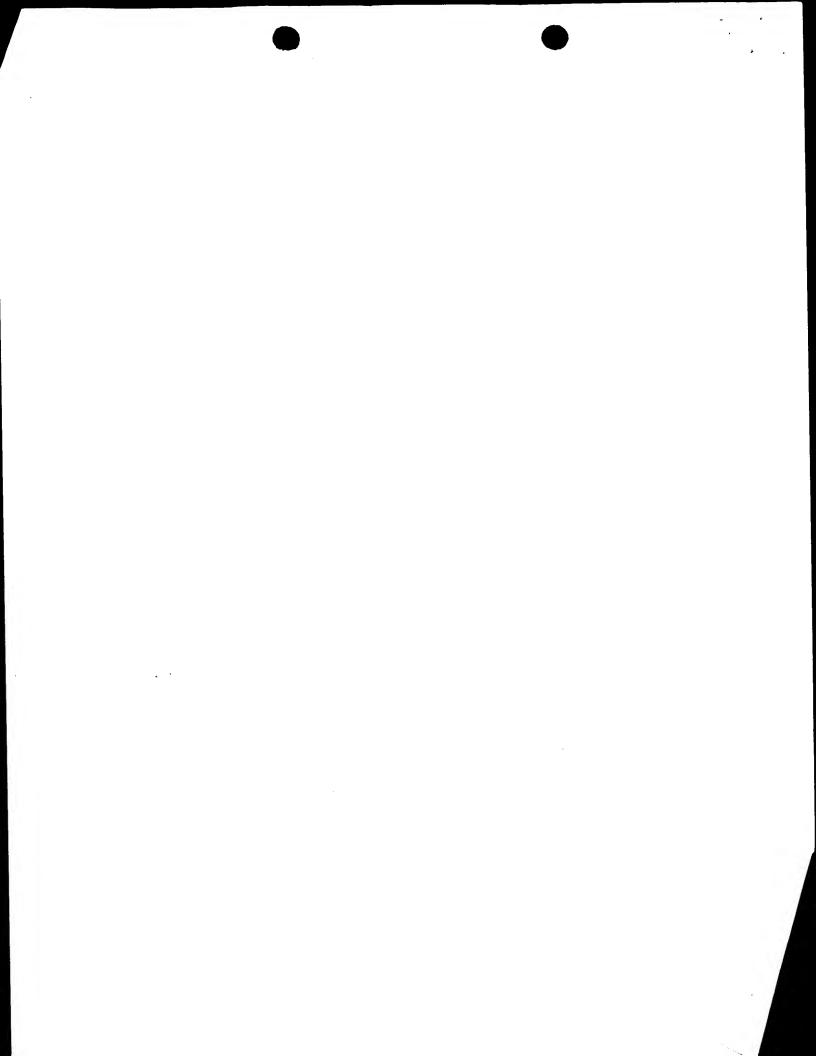
	•	•	٠.
•			
			:
			·
			/

PCT POUVOIR

(pour une demande internationale déposée en vertu du traité de coopération en matière de brevets)

(Règle 90.4 du PCT)

	(Regie 90.4 du PCT)
Le(s) déposant(s) soussigné(s	(noms à indiquer tels qu'ils figurent dans la requête) :
BOUTILLIER Jean-Marc	
désigne(nt) la personne suivante	e: 图 comme mandataire 口 comme représentant commune
Nom et adresse (Nom de famille suivi du prénodoit comprendre le code postal d	m ; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse et le nom du pays).
M. Christian COLOMBIER DCRD / DPI Cours Michelet – La Défense 192091 PARIS LA DEFENSE Cec FRANCE	
pour le(s) représenter :	auprès de toutes les administrations internationales compétentes
	🗵 auprès de l'administration chargée de la recherche internationale
	auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international pour ce qui concerne la demande internationale :
pour ce qui concerne la demand	e internationale suivante :
Titre de l'invention :	Polymère vinylaromatique choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un radical libre stable et d'un amorceur de polymérisation.
Référence du dossier	du déposant ou du mandataire : CC/vm - AM 1345
Numéro de demande	internationale (s'il est déjà disponible) :
déposée auprès de l'Office suiv des paiements en son (leur) non	ant : <u>INPI (Paris)</u> en sa qualité d'office récepteur et pour faire ou recevoi
Signature du (des) déposant(s (s'il y a plusieurs déposants, ch signataire et, si cela n'apparaît p l'intéressé signe) :	s) : nacun d'eux doit signer ; à côté de chaque signature, indiquer le nom du pas clairement à la lecture de la requête ou du présent pouvoir, à quel titre
BOUTILLIER Jean-Ma	rc



POUVOIR GENERAL

La Société dite :

ELF ATOCHEM S.A.

Société Anonyme au Capital de 2953089200 F

dont le siège social est :

La Défense 10

4 & 8 Cours Michelet 92800 PUTEAUX

Hauts-de-Seine (France)

représentée par

Michel ROCHET

agissant par délégation du Président Directeur Général

autorise par la présente :

Mmes CHOSSON Patricia

LUZIAU Nelly TREUIL Claude

MM. COLOMBIER Christian

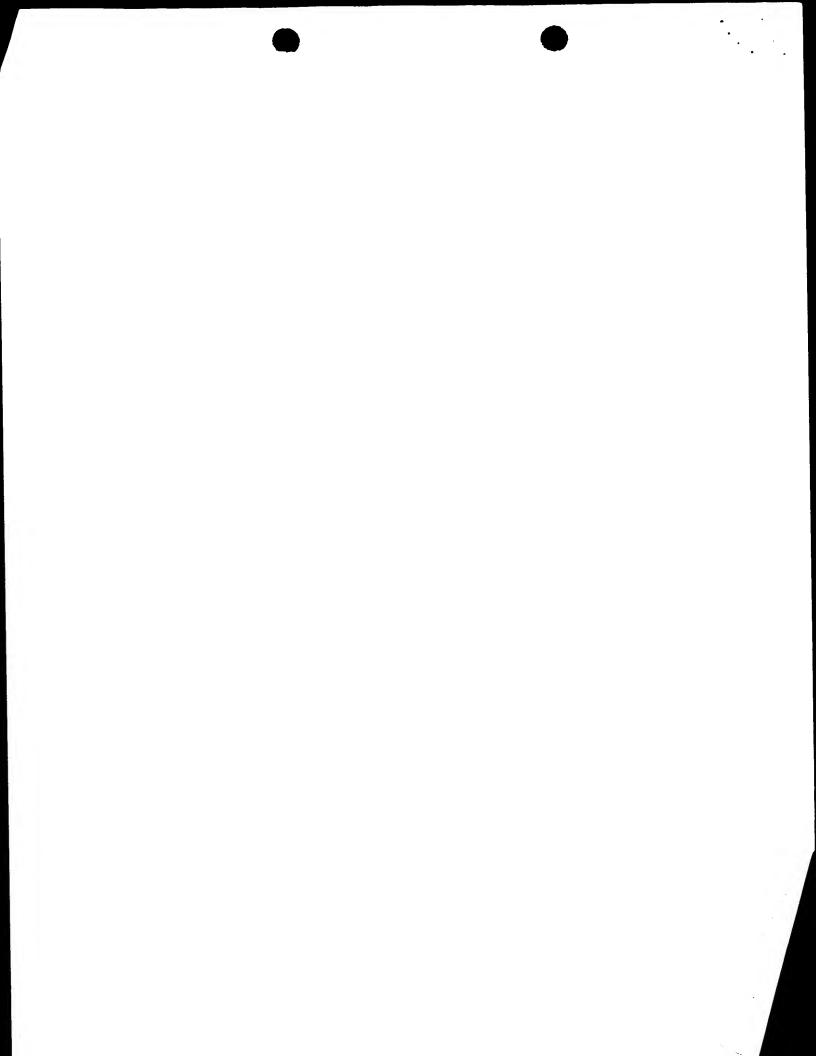
HAÏCOUR Philippe KAPLAN Jean-Pierre LEBOULENGER Jean

NEEL Henry POISSON Pierre RIEUX Michel

- signer tout document quelconque relatif au dépôt, maintien, retrait, transfert de brevet et d'une manière générale relatif à la sauvegarde des droits des brevets de la Société, soit en France, soit à l'Etranger;
- représenter la Société, agir et recevoir des paiements dans toutes affaires relevant des procédures instituées par la Convention sur le brevet européen ou par le Traité de Coopération en matière de brevets.

Fait à PUTEAUX, le 31 Mars 1994

Michel ROCHET



Expéditeur:

L'ADMINISTRATION CHARGEE DE

L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

COLOMBIER, Christian

ATOFINA DCRD/DPI Cours Michelet La Défense 10

F-92091 Paris La Défense Cedex

FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)

14. 09. 00

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

CC/vm-AM1345

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No. PCT/FR99/01272

Date du dépot international (jour/mois/année) 31/05/1999

Date de priorité (jour/mois/année)

03/06/1998

Déposant

ATOFINA et al.

- 1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
- 2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
- 3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Losrqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

1 4 SET. 2000

Office européen des brevets D-80298 Munich

Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

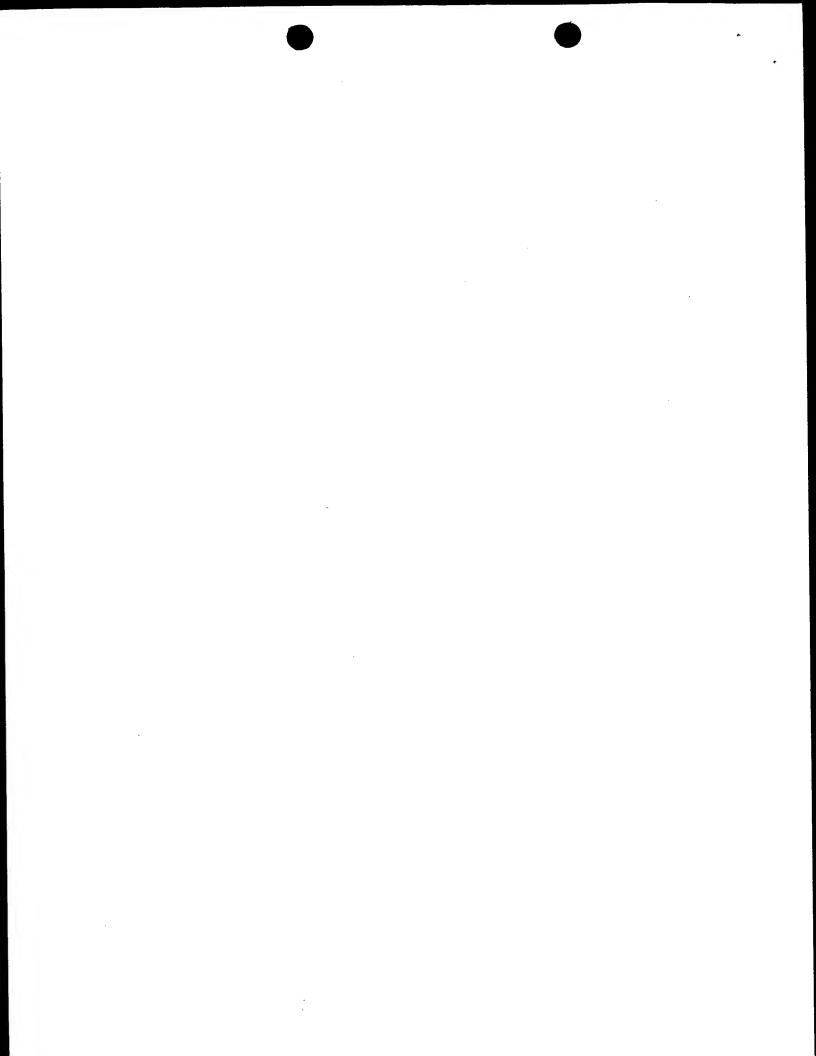
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Mastropietro, M

Tél.+49 89 2399-8092





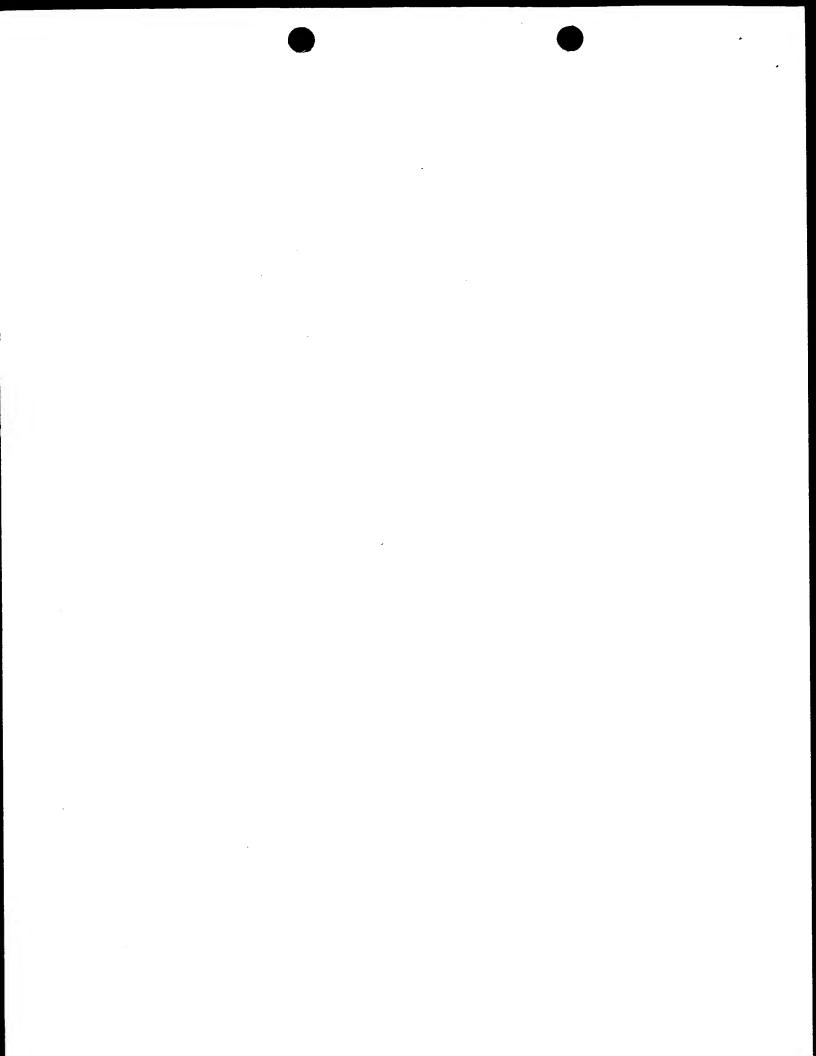


PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence d mandataire CC/vm-A		sier du déposant ou du 45	POUR SUITE A D	ONNER		cation de transmission du r international (formulaire P		
Demande ir	temat	ionale n°	Date du dépot internation	onal <i>(jour/ma</i>	is/année)	Date de priorité (jour/moi	s/année)	
PCT/FR9	9/01	272	31/05/1999			03/06/1998		
Classification C08F279		rnationale des brevets (CIE	3) ou à la fois classification	nationale et	CIB			
Déposant						year-		
ATOFINA	et a	I.			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·		
intern	ationa	rapport d'examen prélin al, est transmis au dépo PRT comprend 6 feuilles	sant conformément à l'	article 36.		on chargée de l'examen	préliminaire	
ét l'a ad	é mo Idmin Imini	difiées et qui servent de	e base au présent rappo camen préliminaire inte	ort ou de fe	uilles conte	es revendications ou des enant des rectifications f 70.16 et l'instruction 60	aites auprès de	
3. Le pré	isent ⊠	rapport contient des ind Base du rapport	lications relatives aux p	ooints suiva	nts:		÷	
H		Priorité						
III		Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle						
IV		Absence d'unité de l'invention						
V	×	Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration						
VI	\boxtimes	Certains documents ci	cuments cités					
VII	\boxtimes	Irrégularités dans la de	égularités dans la demande internationale					
VIII		Observations relatives	à la demande internati	ionale				
Date de pré internationa		tion de la demande d'exam	en préliminaire	Date d'ac	hèvement du	ı présent rapport		
03/12/19						11.09.0	0	
		oostale de l'administration c aire international:		Fonction	aire autorisé	•	ACONES MICE	
	Offic	e européen des brevets 2298 Munich		Hollend	er. C	·		
<u> </u>		+49 89 2399 - 0 Tx: 52365	6 epmu d	ļ			Town Shirt Skip Me	
	rax:	+49 89 2399 - 4465		i N" de télé	phone +49 8	39 2399 8165		

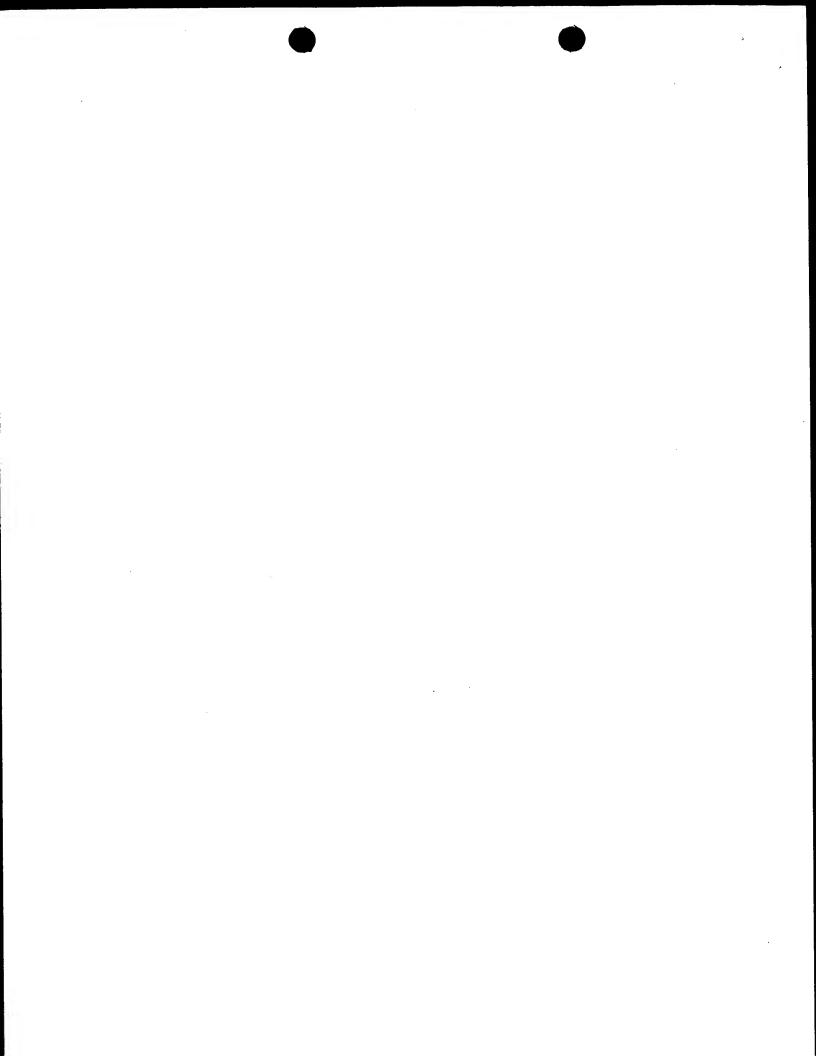


RAPPORT D'EXAMEN

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL Demande internationale n° PCT/FR99/01272

I. Base du rapport

1.	Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.):								
	Description, pages:								
	1-24	ı	version initiale						
	Revendications, N°:								
	1-42	2	reçue(s) le	06/07/2000	avec la lettre du	05/07/2000			
			. •						
	Dessins, feuilles:								
	1/5-5/5		version initiale			·			
2.	Les modifications ont entrainé l'annulation :								
		de la description,	pages :						
		des revendications	s, n ^{os} :						
		des dessins,	feuilles :						
3.		Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :							
4.	Obs	servations complén	nentaires, le cas échéant :						



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/01272

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté

Oui: Revendications 1-42

Non: Revendications

Activité inventive

Oui: Revendications 1-42

Non: Revendications

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-42

Non: Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10) et / ou

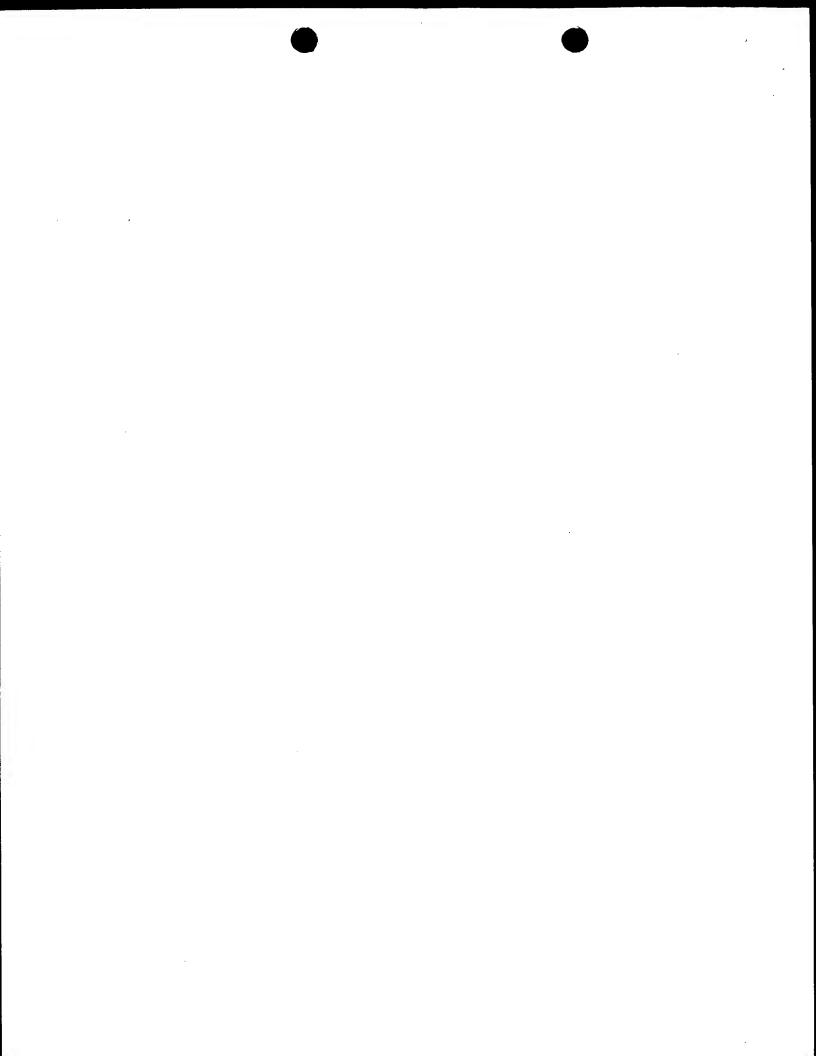
2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants, numérotés en fonction de leur ordre de citation dans le rapport de recherche internationale:

D2: EP-A-0 726 280 (cité dans la demande)

D3: WO-A-97 36944

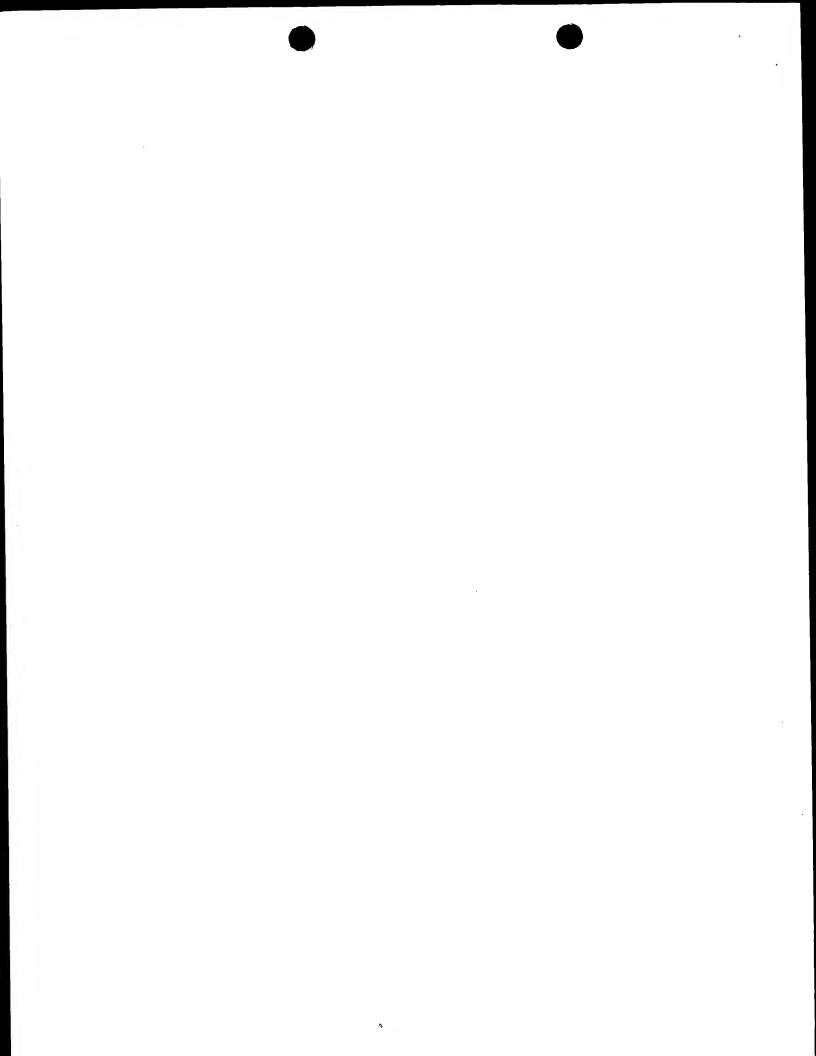
D4: WO-A-96 15166

D5: WO-A-97 46593

D6: DD-A-294 493

- 1. Le procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc telle qu'il est défini dans la revendication 1 amendée, les compositions telles qu'elles sont définies dans la revendication 34 et dans la revendication 35 amendée ainsi que l'objet de la revendication 41 sont nouveaux (article 33(2) PCT), en raison de l'absence d'une divulgation directe et sans aucune équivoque dans l'art antérieur pertinent, constitué par les documents D2 à D6, d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc dont la morphologie et la distribution de la taille des nodules est conforme à ce qui est requis dans les revendications indépendantes 1, 34, 35 et 41.
- 2. Le contenu du document D2, qui est considéré comme représentant l'état de la technique le plus pertinent, diffère de l'objet des revendications 1, 34 et 35 en ce qu'un amorceur de polymérisation n'y est pas nécessairement requis et en ce que la relation spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande, et aucune des distributions de la taille des nodules qui y sont spécifiées n'y sont divulguées.

Selon la présente demande, le problème à résoudre réside dans la mise au point d'un procédé permettant de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules d'une composition vinylaromatique choc; le procédé visé doit permettre l'obtention de compositions particulièrement



résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée et il doit également mener à des compositions présentant une fluidité et un point vicat élevé.

Aucun des documents D3 à D6 ne comporte un enseignement particulier relatif à l'incidence d'une relation du type de celle spécifiée dans la revendication 1 de la présente demande sur la distribution de la taille des nodules et sur leur morphologie qui inciterait l'homme du métier, confronté au problème technique exposé ci-dessus, à modifier ou à adapter le contenu du document D2 pour obtenir ainsi un objet couvert par les termes des revendications 1, 34 ou 35 et permettant donc d'obtenir les mêmes résultats que ceux exposés dans les exemples de la présente demande ou dans l'exemple supplémentaire fourni par le demandeur dans sa lettre en date du 5 juillet 2000.

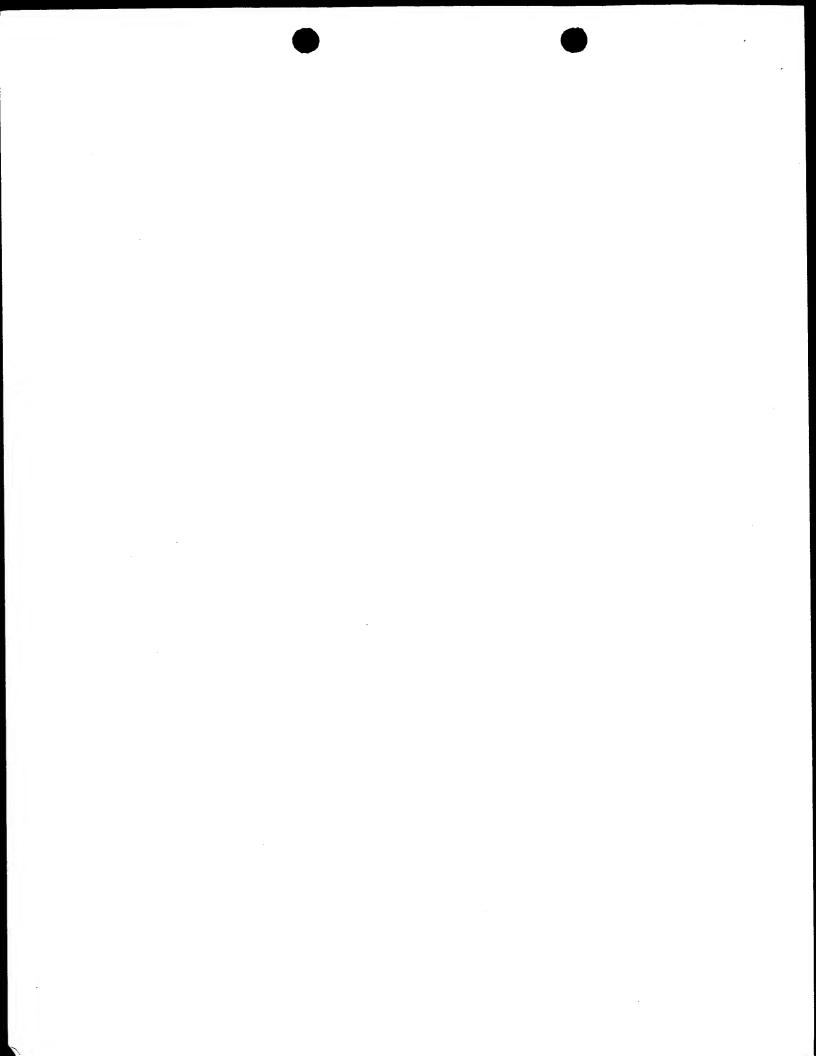
L'objet des revendications 1, 34, 35 et les coffrets réalisés par injection d'une composition selon la revendication 35 qui sont spécifiés dans la revendication indépendante 41 impliquent donc également une activité inventive (Article 33(3) PCT).

3. Les revendications 2 à 33 dépendent de la revendication 1 et les revendications 36 à 40 et 42 dépendent de la revendication 34 et/ou de la revendication 35. Elles satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

Concernant le point VI Certains documents cités

Certains documents publiés (règle 70.10)

Demande n° Brevet n°	Date de publication (jour/mois/année)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Date de priorite (valablement revendiquée) (jour/mois/année)
EP-A-0903354 (D1)	24.03.1999	07.09.1998	19.09.1997
•			29.05.1998

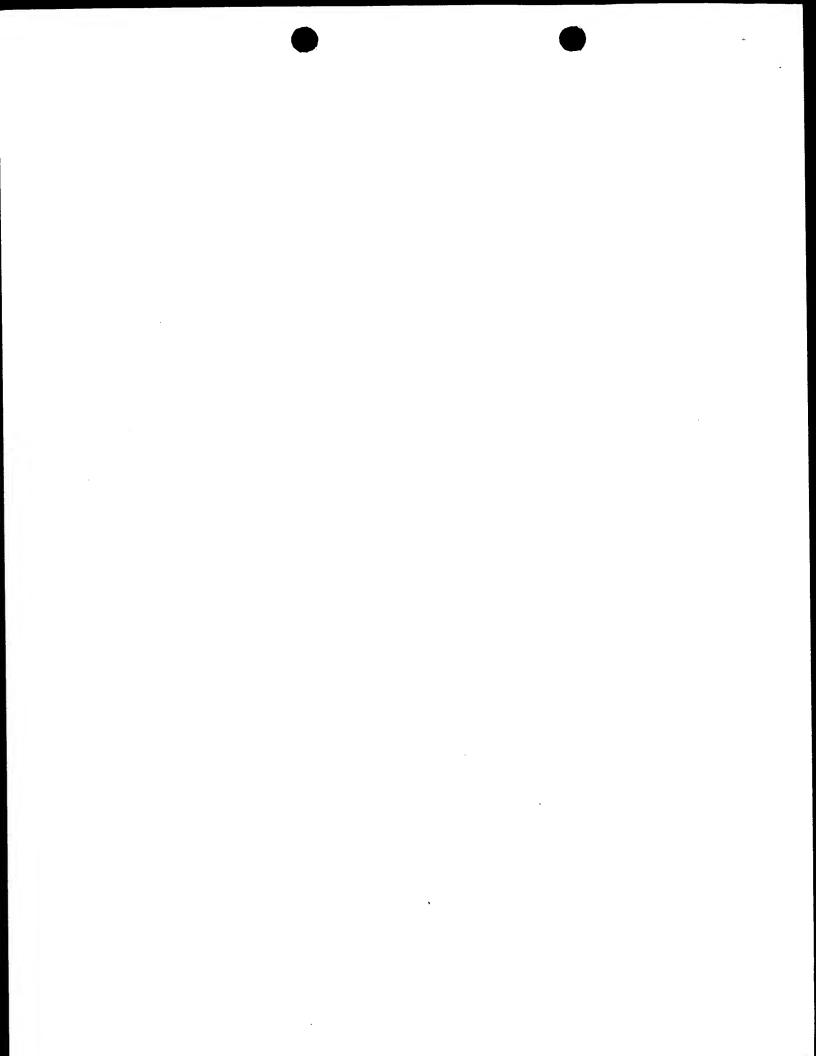


RAPPORT D'EXAMEN Demande internationale n° PCT/FR99/01272 PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

- 1. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D3 et D6 et ne cite pas ces documents.
- 2. La description ne concorde pas avec les revendications, comme l'exige la règle 5.1 a) iii) PCT.



10

15

20

25

30

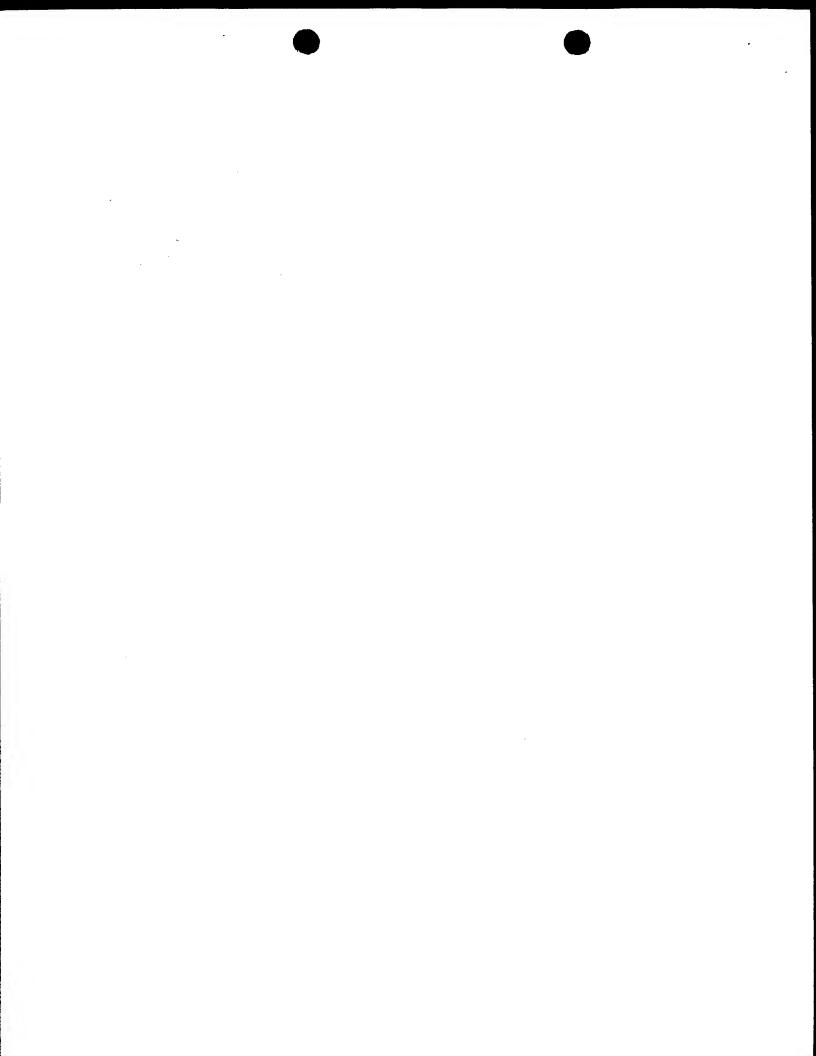
35

25 REVENDICATIONS

- 7. Procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un radical libre stable qui n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation au caractère greffant adapté pour que ladite composition
 - -soit telle que dans l'une de ses coupes au moins 90 % de la surface totale occupée par les nodules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm, ou alors
 - soit telle qu'elle comprend des nodules de type multi-occlusion et soit telle que dans l'une de ses coupes
 - -20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μ m,
 - -5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μm,

ladite étape étant telle que :

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milleu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- -si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation avant inversion de phase,
- -si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur introduit avant inversion de phase, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :



26 F_{SFR} × (SFR) 0,05 <

FAMO x (AMO)

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que

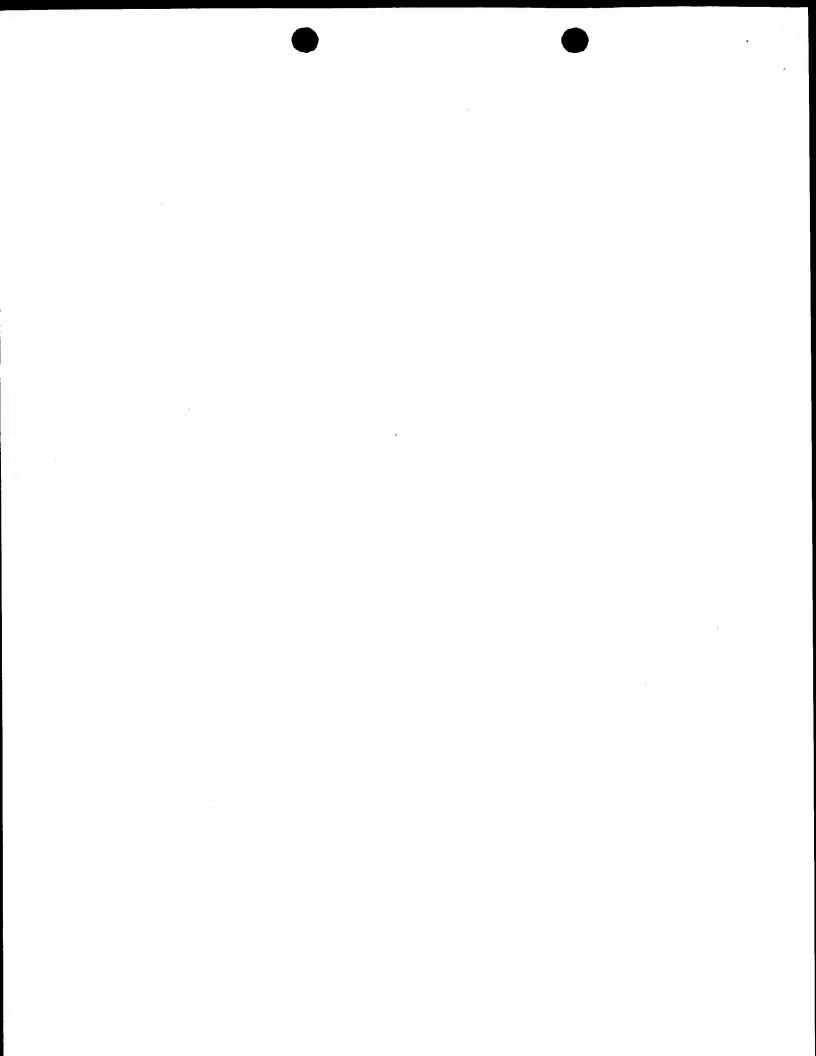
< 1.

0,05 < Famo x (AMO) < 0,5.

 Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

(SFR) x F_{SFR} < 10.

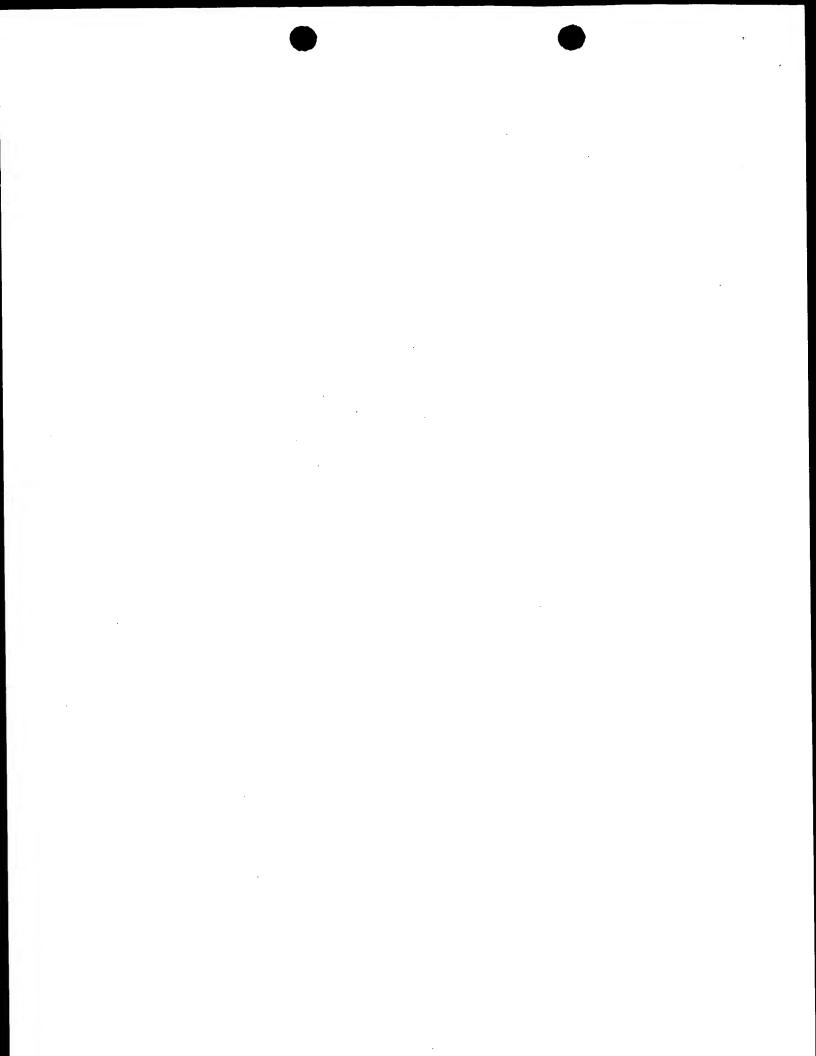
- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de 1.10⁻⁸ à 1.10⁻².
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 2 . 10-4.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 4 . 10-4.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 ce que le rapport de (AMO) x FAMO sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à 6 . 10-4.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.



15

20

- 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
- 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
- 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
 - 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 µm,
 - -5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μ m,
 - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 µm.
- 25 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 µm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μm, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
 - 13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe.
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie aignon ou labyrinthe,



15

20

25

35

- dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 5 ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
 - 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
 - 16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
 - 17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.
 - 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent aliant de 0,1 à 1 μm.
 - 19. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
- 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
 - 21. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids

· 25 4+

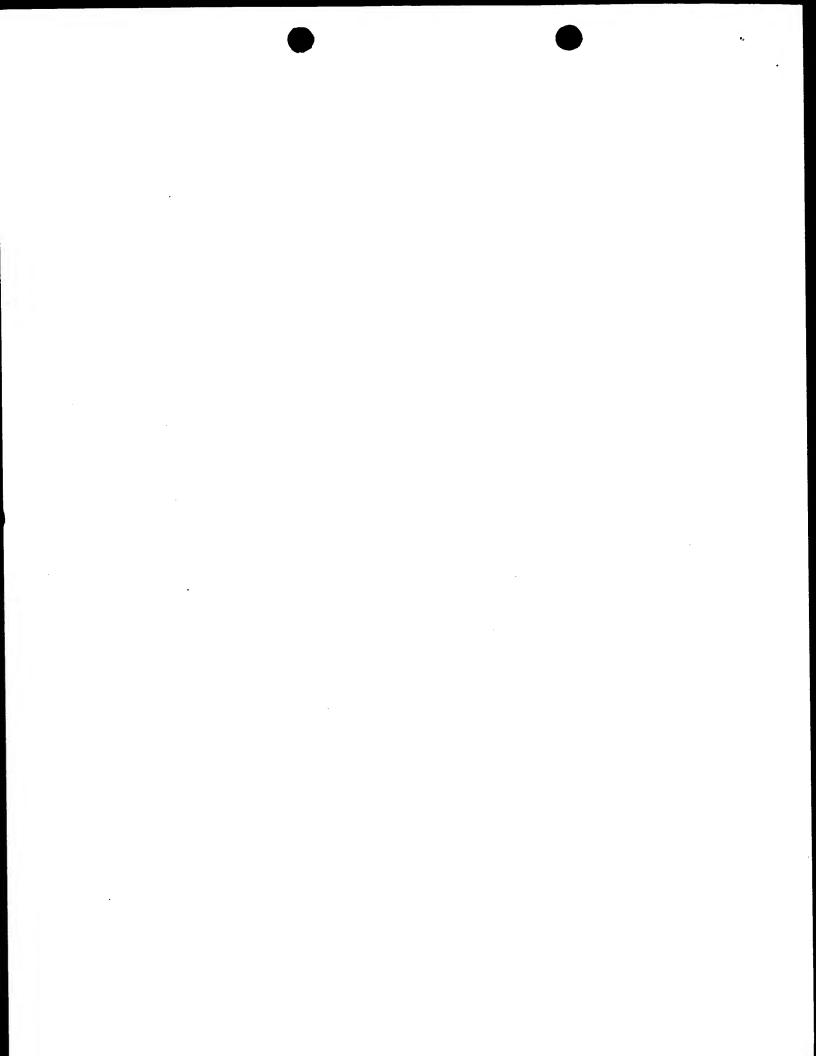
10

30

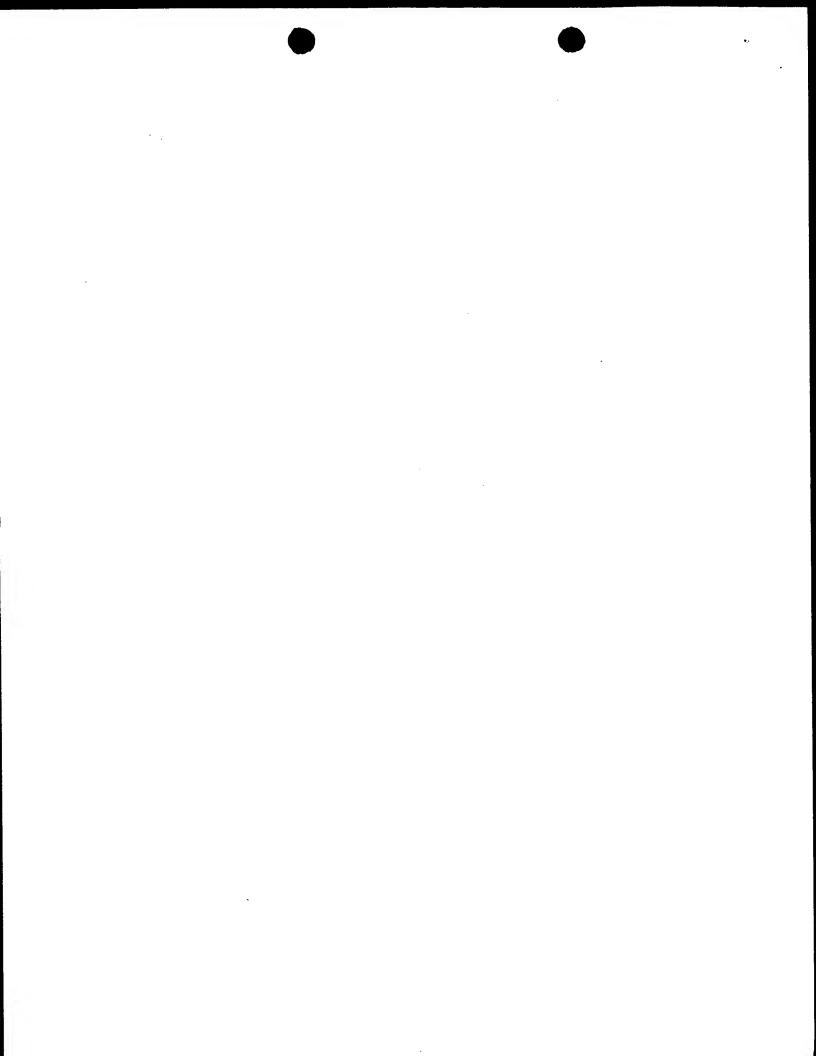
29

allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.

- 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
 - 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
 - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
 - carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
 - peroxyde de dicumyle,
 - peroxyde de ditertiobutyle,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1triméthyi-3,3,5 cyclohexane,
- tertiobutylperoxyacétate,
 - peroxyde de cumyle et de tertiobutyle,
 - perbenzoate de tertiobutyle,
 - éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle.
 - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
- 20 bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
 - bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
 - 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.
- 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
 25 ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétels.
 - 25. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
 - 26. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :
 - carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
 - bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.



- 27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 5 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que T_½ 20°C < T < T_½ + 20°C dans laquelle T_½ représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 15 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que T½ 10°C < T < T½ + 10°C.</p>
- 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
 - 32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
 - 33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 30 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
- 35. Composition selon la revendication précédente ou comprenant un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère, comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition comprend des



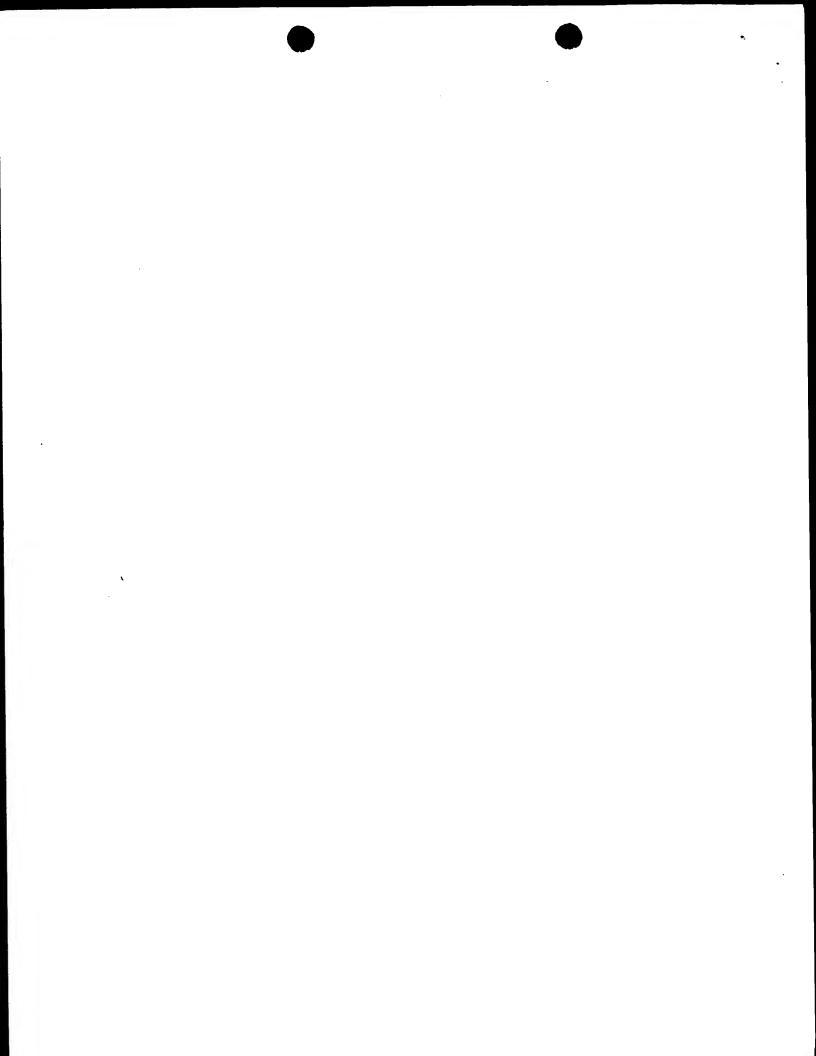
10

20

31

nodules de type multi-occlusion et est telle que dans l'une de ses coupes

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0.1 à $1~\mu m$,
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6 μm,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6 μm.
- Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
 - dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
 - dans la domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
 - 37. Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
 - dans le domaine de taille 0,1 à 1 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
 - dans le domaine de taille supérieur à 1,6 μ m, plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 30 38. Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 39. Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15 g/10 min (ISO 1133 H), la température vicat 1 kg est supérieure à 94°C (ISO 306 A50) et la résistance aux chocs izod sur barreau entaillé est supérieure à 8 kJ/m² (ISO 180/1A).

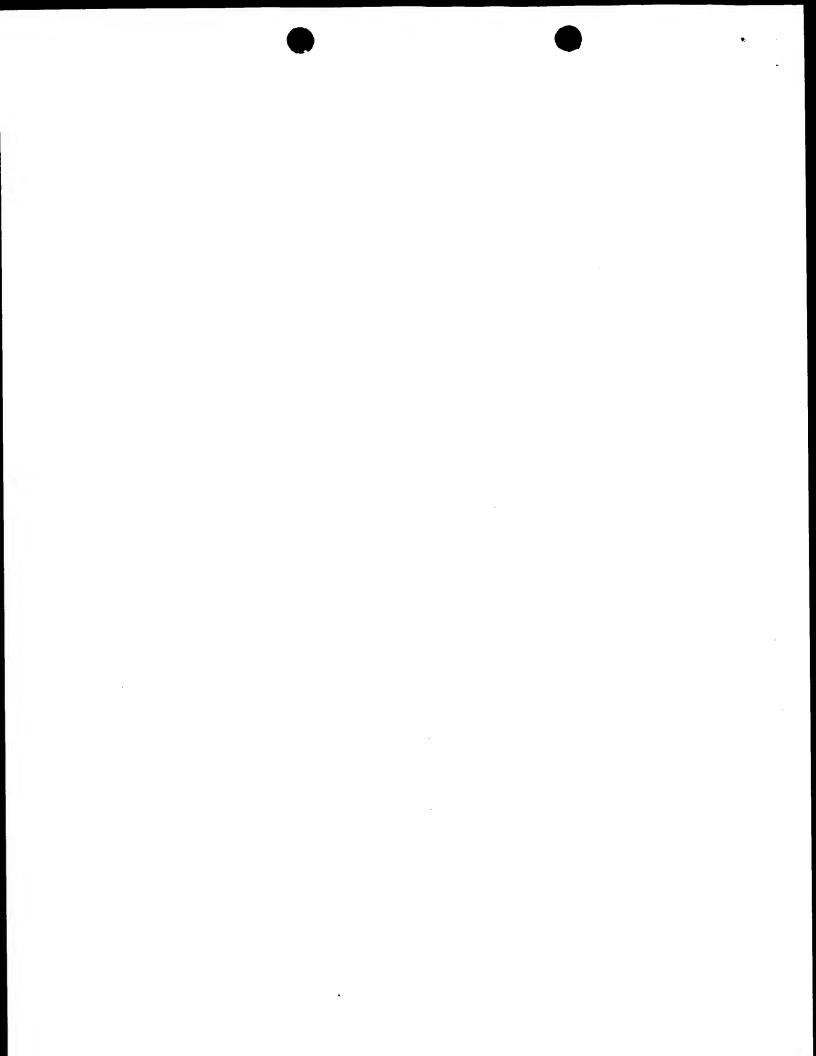


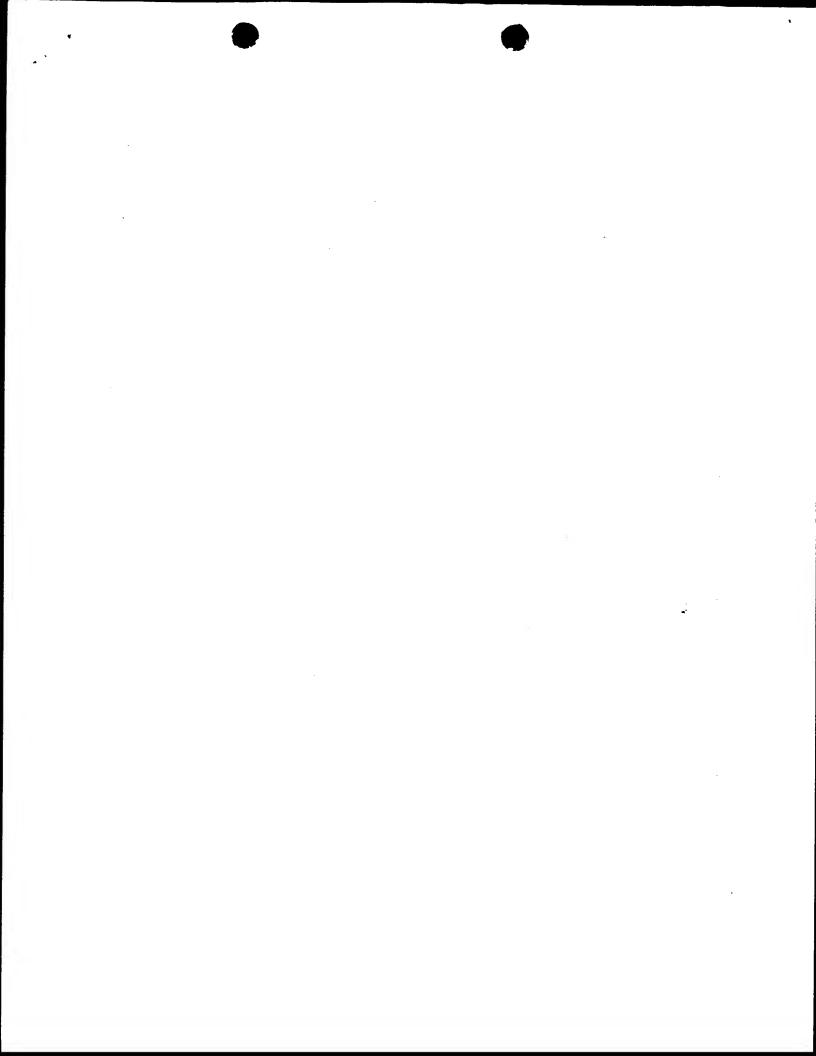
32

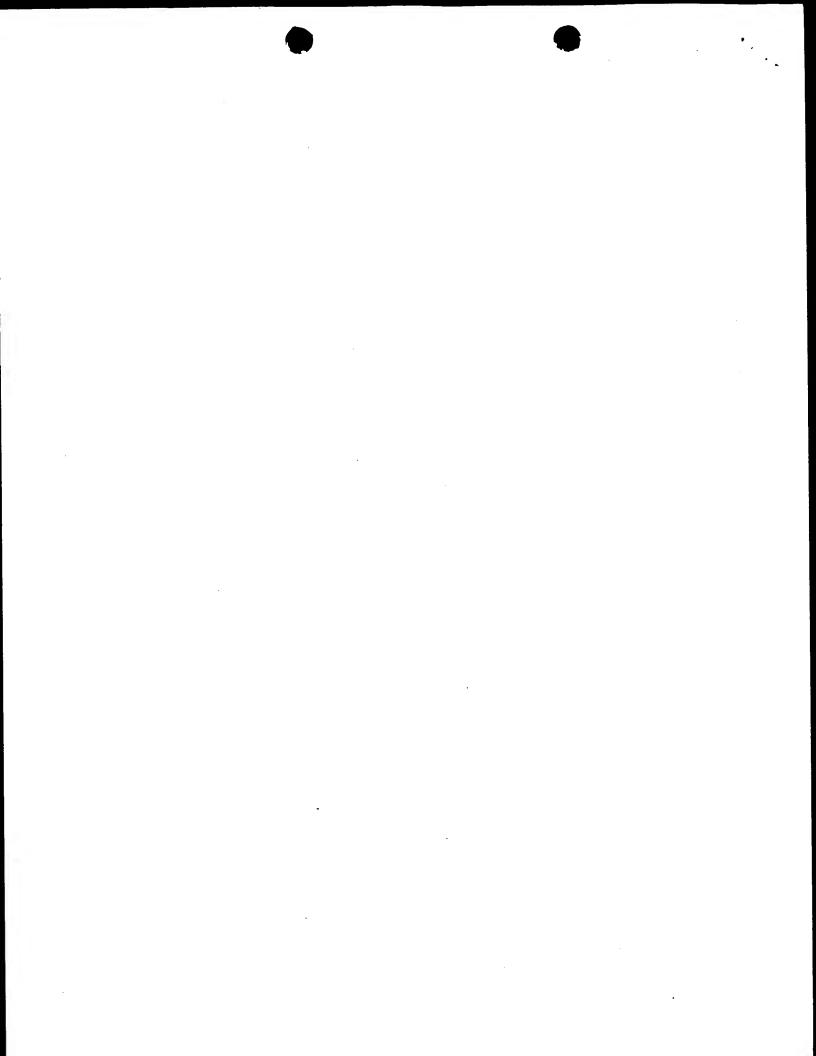
- 40. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5°C et la résistance aux chocs izod sur barreau entaillé est supérieure à 9 kJ/m².
- 41. Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.

42. Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1 μm.

FEUILLE MODIFIEE







PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF A COMPOSITION

COMPRISING A VINYLAROMATIC POLYMER AND A RUBBER

BY POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF A STABLE

FREE RADICAL

5

15

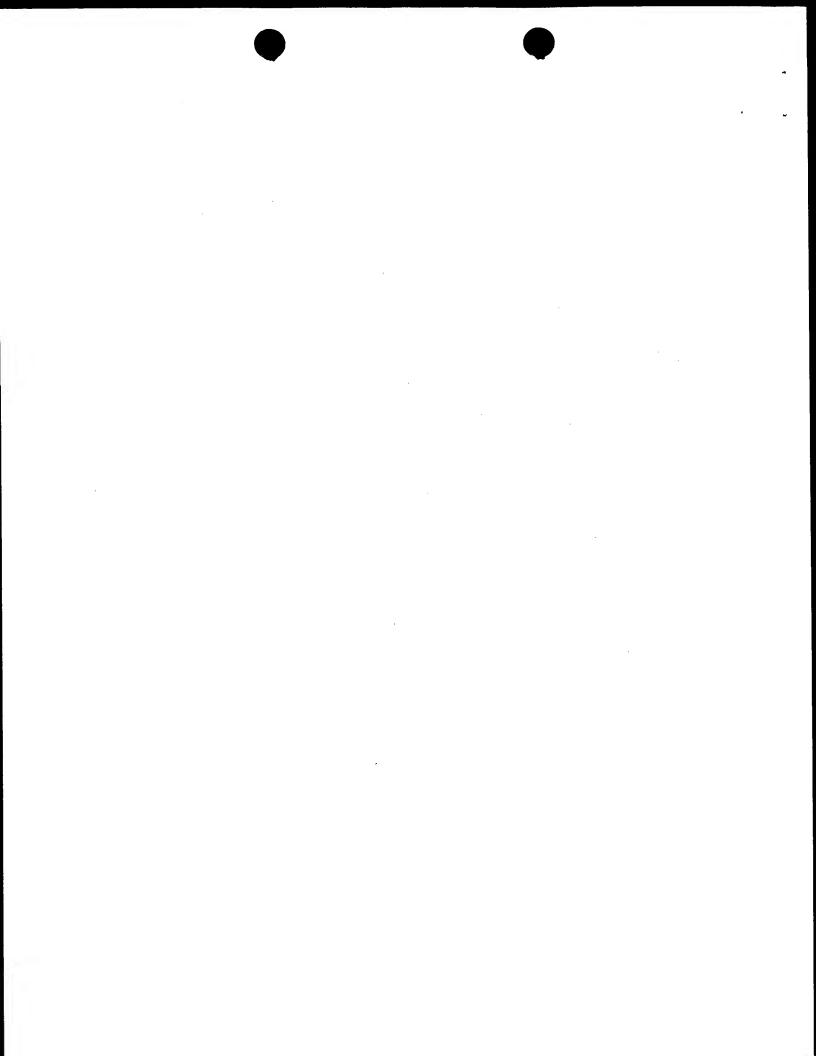
* * * * * * * *

The present invention relates to a process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber.

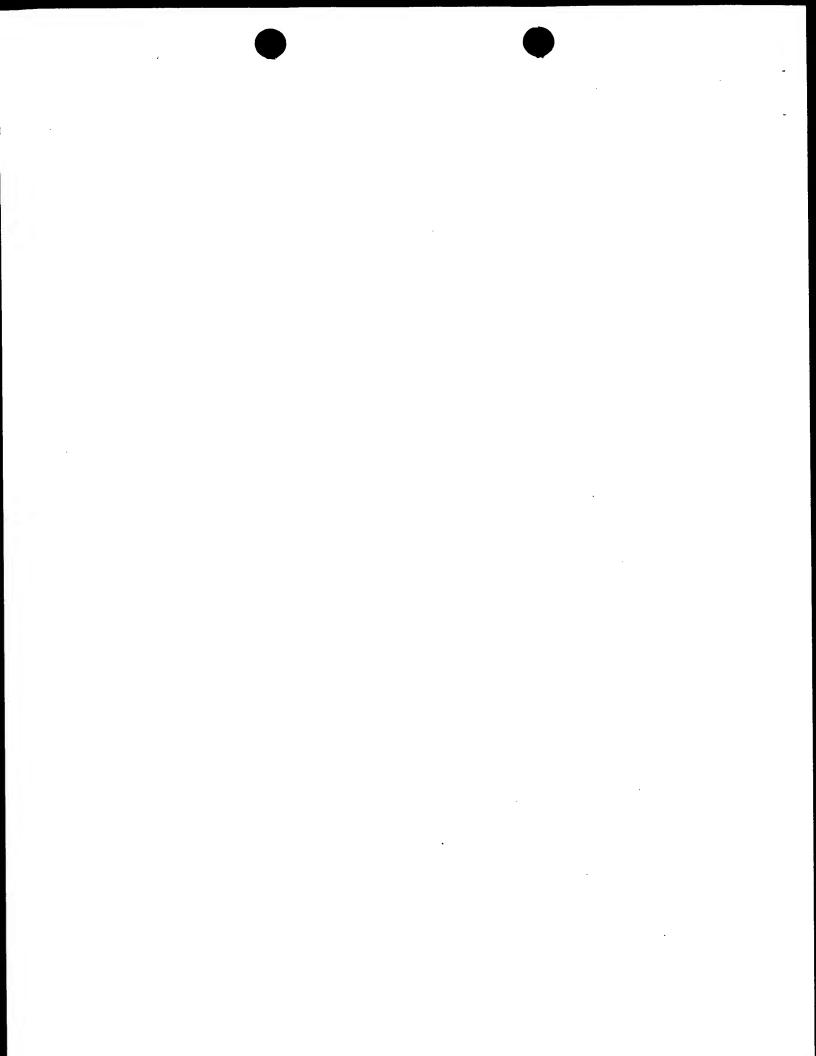
Compositions comprising a vinylaromatic polymer and a rubber must exhibit a set of properties such as good impact resistance, a gloss suited to the desired application and a melt index suited to the conversion technique envisaged.

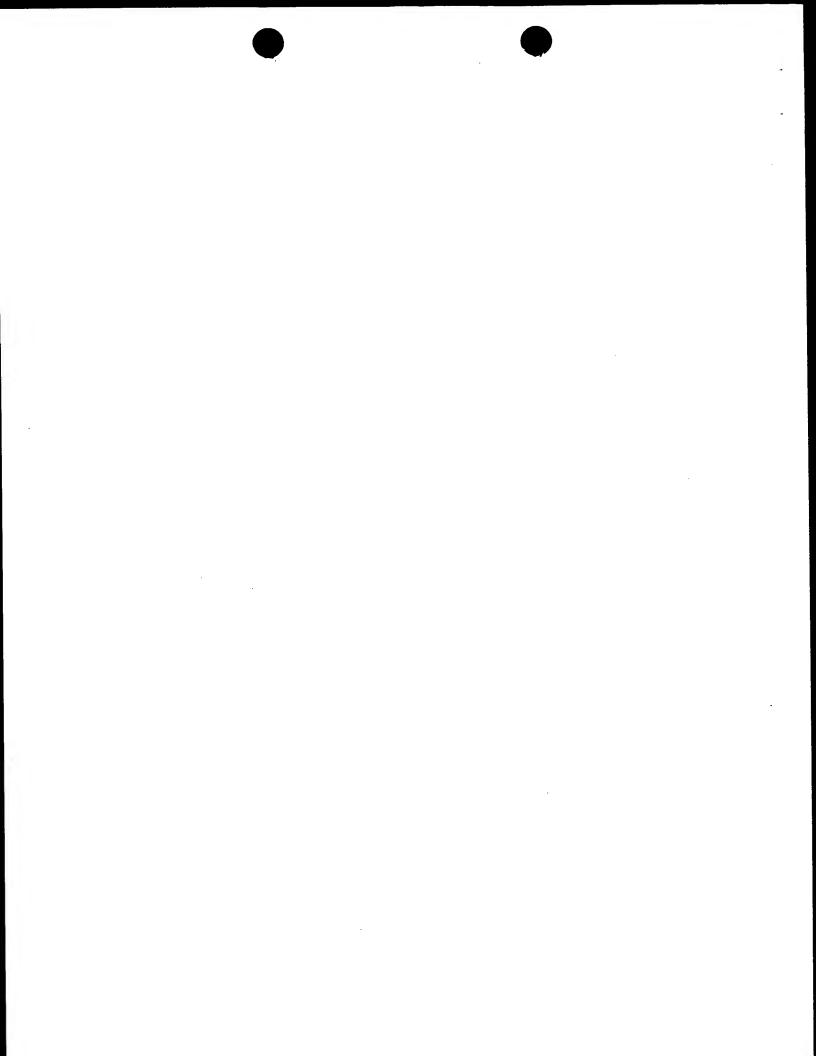
It is useful to be able to have available means which make it possible to influence these various properties so as to control them better and to make them more suitable for the targeted application.

It is known that compositions comprising a rubber in the form of nodules are generally more resistant to impacts when the distribution of the sizes of the rubber nodules is broad, indeed bimodal. Various processes have been proposed for producing this type of material. Patent EP 48389 teaches that a high-impact polystyrene with the bimodal distribution of nodules can be obtained by independent manufacture of two



2 compositions each containing a specific population of nodules and then by mixing these two compositions. Patent Application EP 418042 teaches that such a composition can be obtained using a single 5 polymerization reactor, by virtue of the use of a polybutadiene exhibiting a bimodal molecular mass distribution. Patent Application WO 94/11412 teaches that polystyrene with a polydispersity of less than 2 and 10 with a weight-average molecular mass of less than 80,000 can be obtained when the polymerization of styrene is carried out in the presence of a stable free radical and of a polymerization initiator and in the absence of rubber, the molar ratio of the stable free 15 radical to the polymerization initiator being between 0.4 and 2.5, which corresponds to a concentration of stable free radical initiator which is markedly greater than 0.1 % by weight in the polymerization mixture and more generally in the region of 1 % by weight in the 20 polymerization mixture. The present invention relates to a process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber, characterized in that the polymerization stage is carried out in the 25 presence of a stable free radical. The presence of a stable free radical in the polymerization mixture, even in a very small amount, of





of the present invention. Generally, a stable free radical can be isolated in the radical state at room temperature.

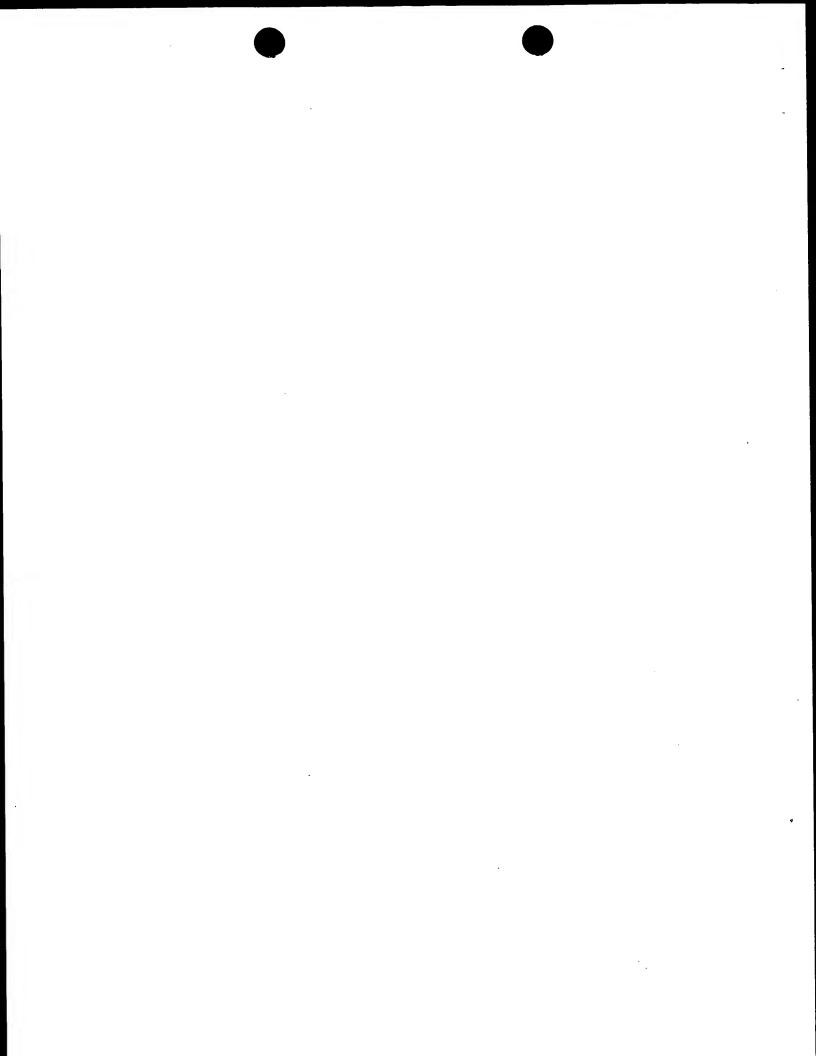
The family of the stable free radicals

includes compounds which act as radical polymerization inhibitors, the stable nitroxide radicals, that is to say comprising the =N-O group, such as the radicals represented by the following formulae:

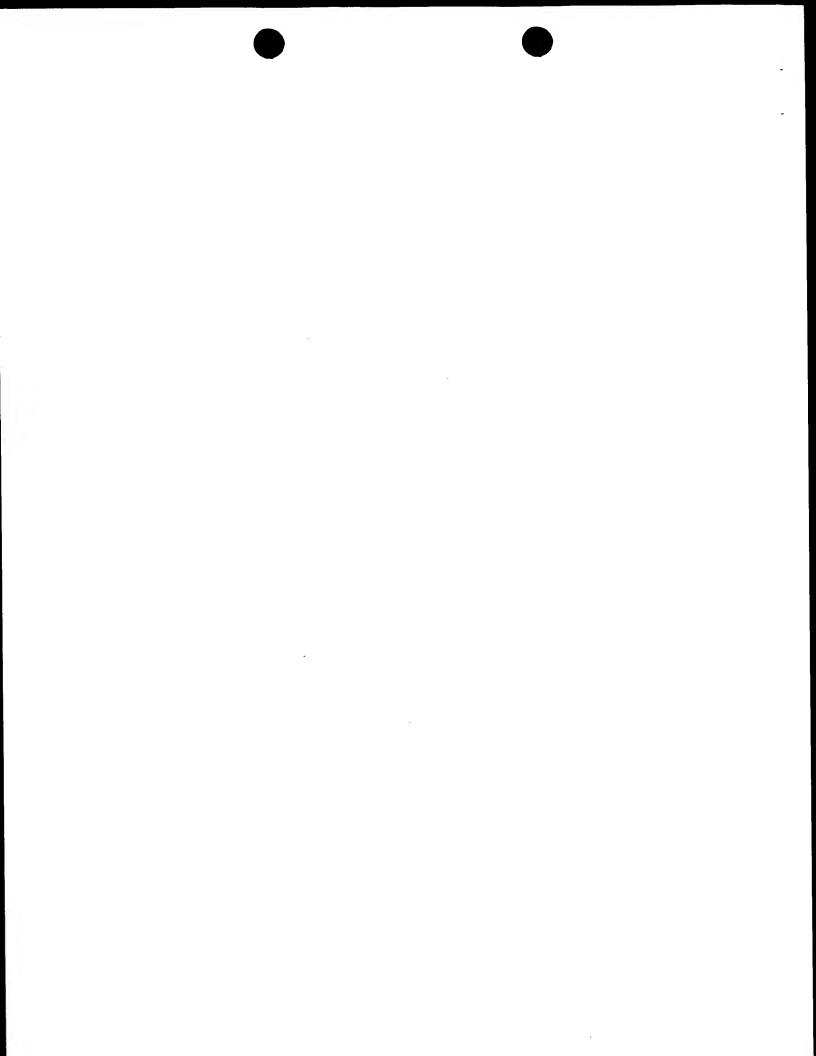
10

in which R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁ and R'₂, which

15 can be identical or different, represent a halogen
atom, such as chlorine, bromine or iodine, a saturated
or unsaturated, linear, branched or cyclic hydrocarbon

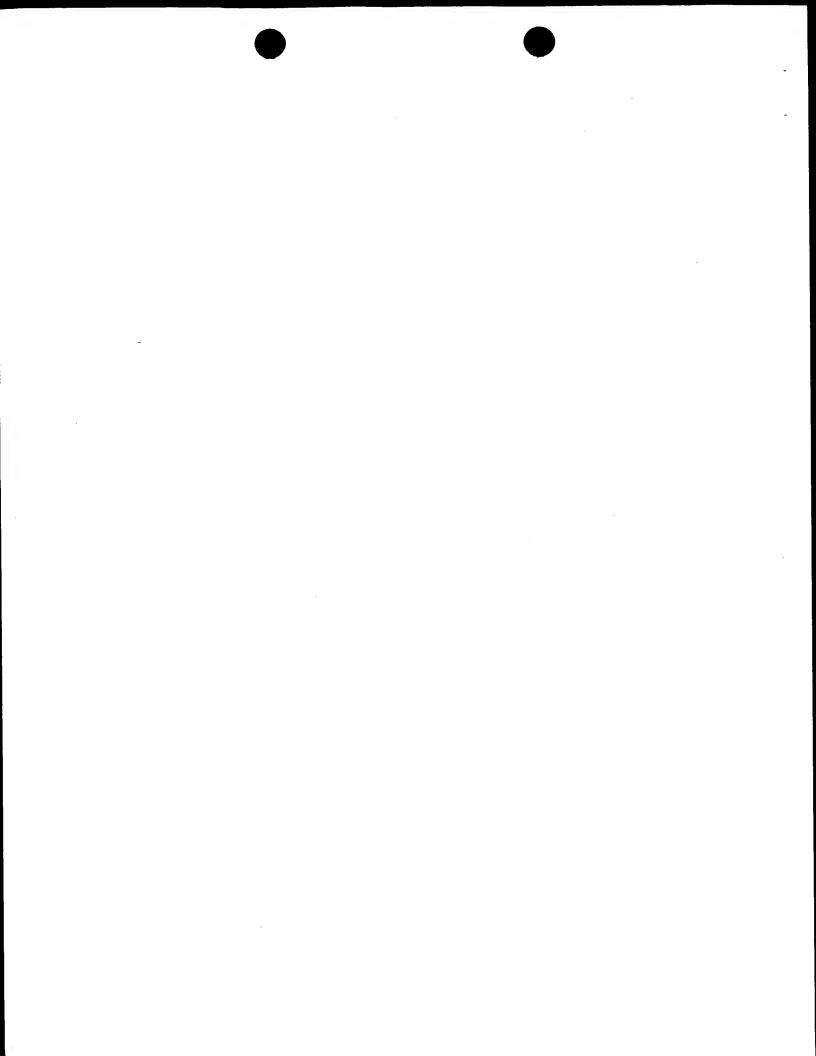


5 group, such as an alkyl or phenyl radical, or an ester group -COOR or an alkoxy group -OR, or a phosphonate group -PO(OR)2, or a polymer chain which can be, for example, a poly(methyl methacrylate) chain, a 5 polybutadiene chain, a polyolefin chain, such as a polyethylene or polypropylene chain, but which is preferably a polystyrene chain, and in which R5, R6, R7, R₈, R₉ and R₁₀, which can be identical or different, can be chosen from the same family of groups as that which 10 has just been envisaged for R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_1 and R_2 , and can furthermore represent a hydrogen atom, a hydroxyl group -OH or an acid group such as -COOH or - $PO(OH)_2$ or $-SO_3H$. In particular, the stable free radical can be 15 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, marketed under the tradename Proxyl, or 2,2,6,6-tetramethyl-1piperidinyloxy, generally marketed under the name Tempo. Of course, it would not be departing from the context of the present invention to introduce, in place 20 of the stable free radical, an initiator or generator of a stable free radical under the conditions of polymerization, that is to say, for example, a product which would not be a stable free radical at room temperature but which would be a source of a stable free radical as soon as the mixture intended to be polymerized would begin to be heated. Such compounds,



containing =N-O-X groups, have been described in Patent US 4,581,429. Such compounds generate, by heating at the usual polymerization temperatures, stable free radicals containing an =N-O group.

5 The stable free radical is preferably present in the polymerization mixture in the proportion of 1 to 1000 ppm and more preferably in the proportion of 10 to 250 ppm, with respect to the total amount of vinylaromatic monomer. In the range I to 1000 ppm, when 10 the concentration of stable free radical is increased, the distribution of the sizes of the nodules tends to widen and to change from monomodal to bimodal, and the fraction, by volume, of rubbery phase in the final composition tends to increase. A distribution is said 15 to be bimodal when its curve representing the amount of nodule as a function of their diameter exhibits two maxima. In the range 1 to 1000 ppm, when the concentration of stable free radical is increased, the impact strength of the material generally passes 20 through a maximum and the melt index of the final composition tends to increase. This behaviour is noteworthy because, according to the prior art, these two properties, impact strength and fluidity, generally develop in opposite directions. This characteristic 25 makes the composition obtained by the process according to the invention an ideal composition for injection moulding processes intended for the production of



7 components which have to possess good impact strength. The amount of stable free radical for which the distribution changes from monomodal to bimodal, or for which the impact strength of the 5 material is maximum or for which the best set of properties, impact strength and fluidity, taking into account the application envisaged, is obtained, can depend on the nature and on the amount 10 of the ingredients present in the polymerization and on the polymerization conditions. By virtue of the present invention, for given polymerization conditions, the person skilled in the art can find, by routine tests, the concentration of stable free radical at which the distribution becomes bimodal and the concentration of stable free radical at which the impact strength of the material and its fluidity are optimum. Except for the presence of the stable free 20 radical, the other ingredients used, and the conditions of synthesis, are those commonly used for the manufacture of compositions comprising a vinylaromatic polymer and a rubber. The process according to the invention, which 25 can operate continuously or in batch mode, involves a polymerization stage in which the mixture comprises at

)		
4				
		•		
				•

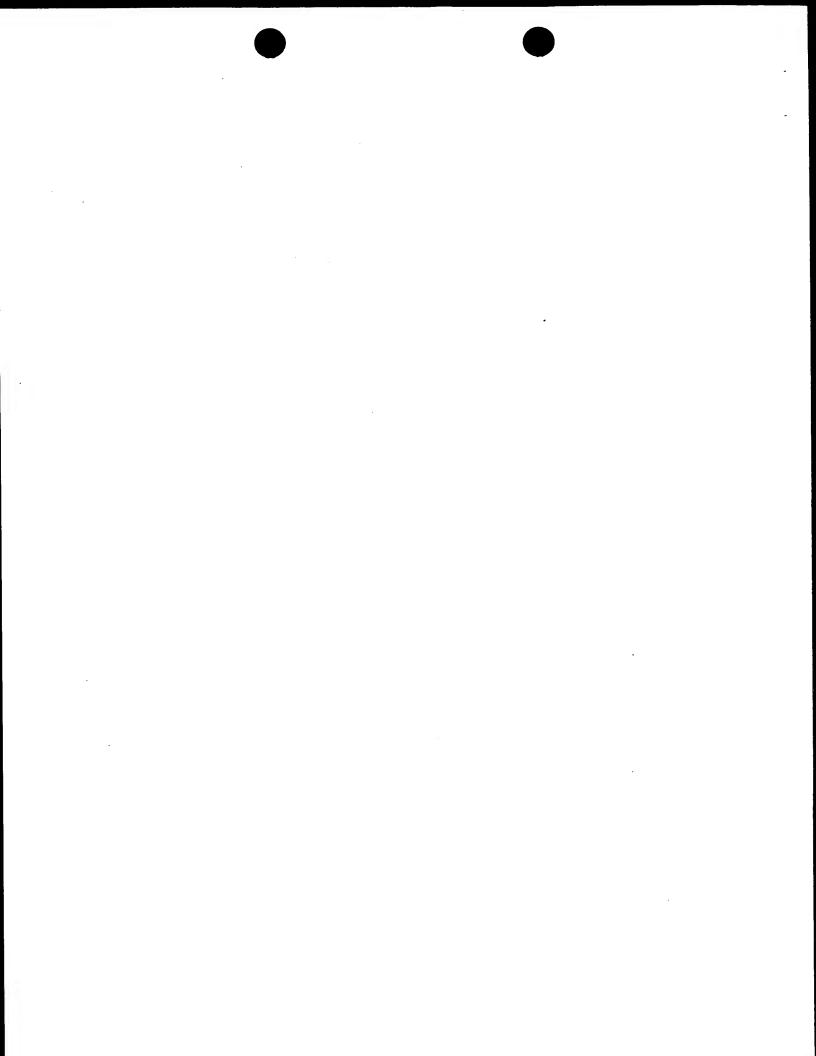
Vinylaromatic monomer is understood to mean styrene, styrene substituted on the vinyl group by an alkyl group, such as alpha-methylstyrene or alpha-ethylstyrene, styrene substituted on the ring by an alkyl group, such as ortho-vinyltoluene, para-

vinyltoluene, ortho-ethylstyrene or 2,4dimethylstyrene, styrene substituted on the ring by a
halogen, such as for example 2,4-dichlorostyrene,
styrene substituted both by halogen and an alkyl group,
such as 2-chloro-4-methylstyrene, and vinylanthracene.

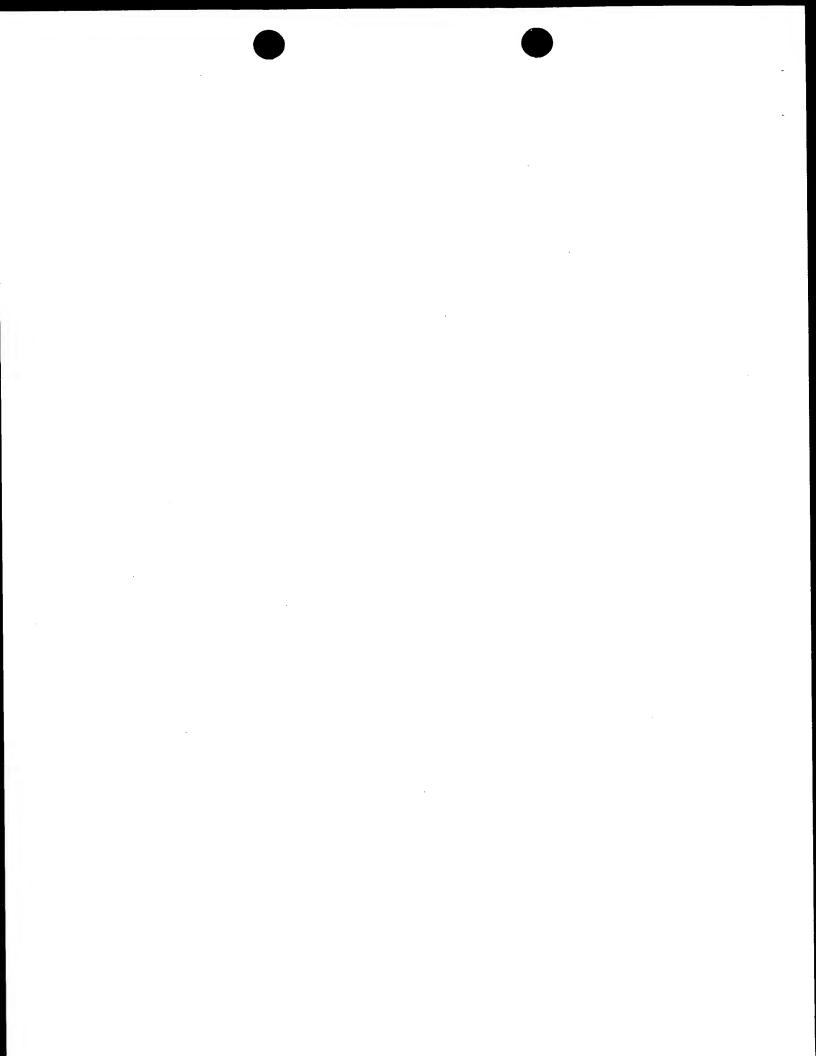
20 Styrene is a preferred vinylaromatic monomer.

The polymerization mixture can furthermore contain at least one monomer which is copolymerizable with the vinylaromatic monomer(s), such as, for example, at least one acrylic or methacrylic monomer.

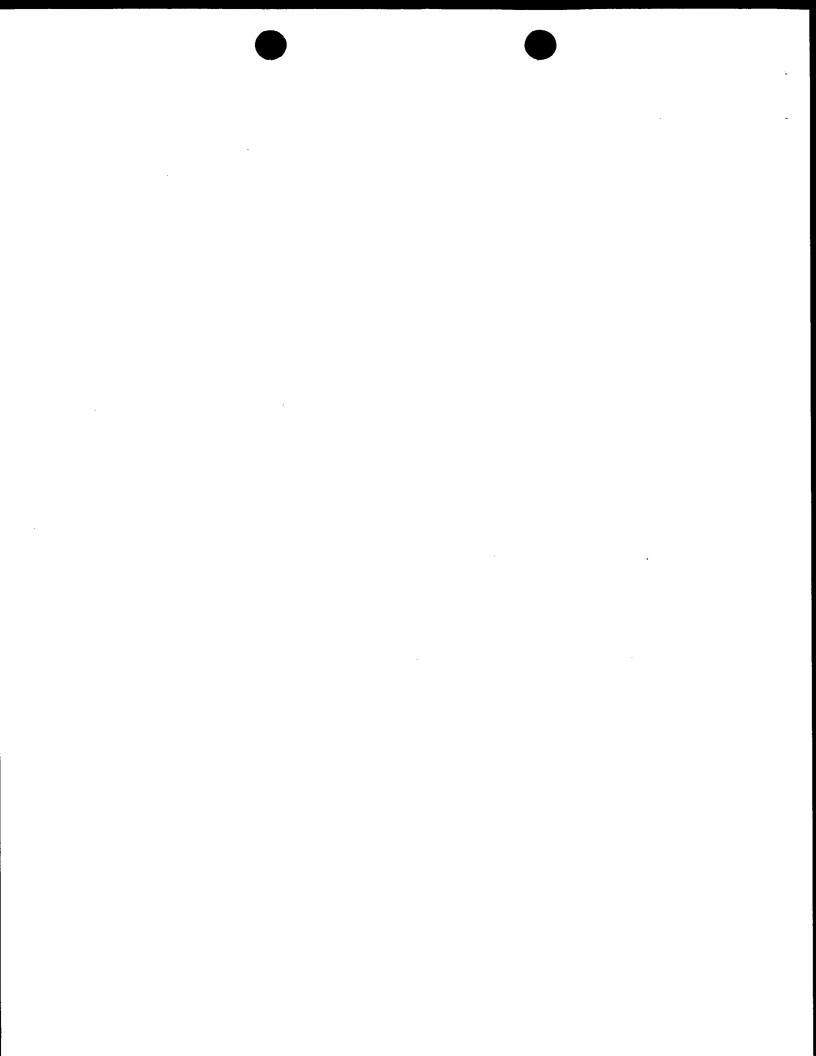
25 Rubber is understood to mean those commonly used to improve the impact properties of vinylaromatic polymers. These are usually conjugated polydienes such



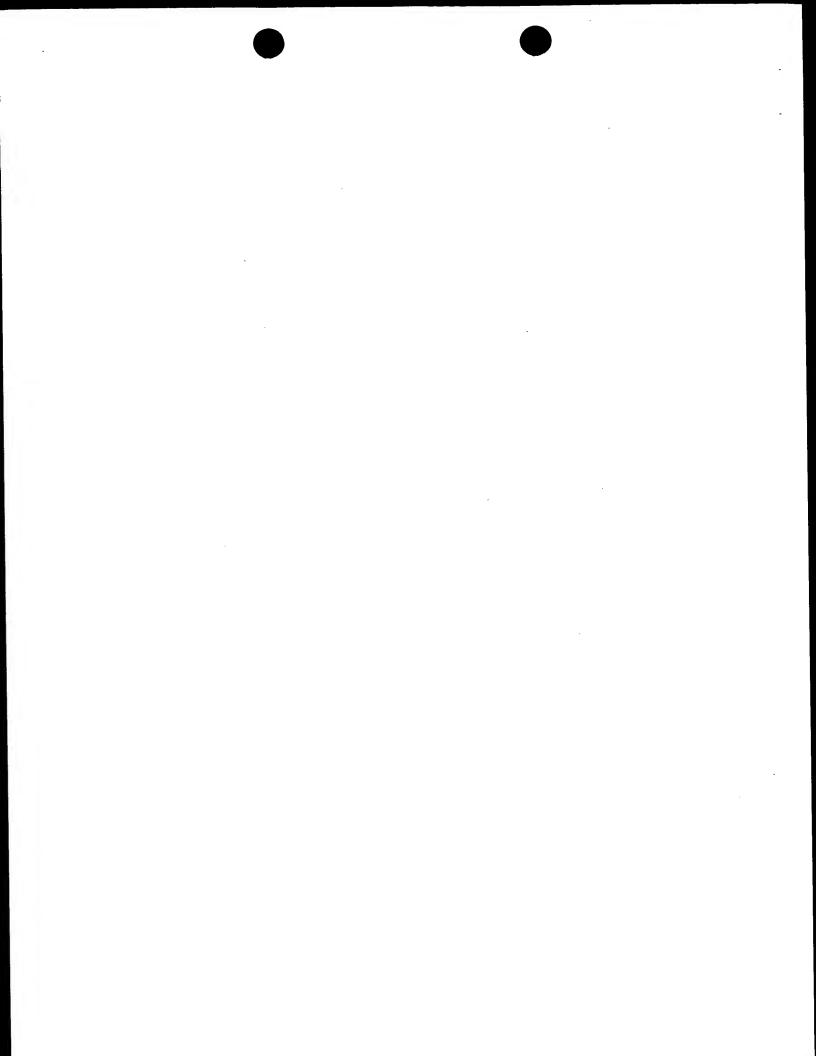
9 as polybutadiene, polyisoprene or styrene-butadiene copolymers of elastomer type also known as "SBR" ("styrene-butadiene rubber") rubber. The polymerization mixture can also contain at least one organic solvent. The latter is chosen so that it does not boil under the polymerization conditions and so that it is miscible with the vinylaromatic monomer and the vinylaromatic polymer which derives therefrom. Use may be made of alicyclic hydrocarbons such as cyclohexane or, preferably, aromatic hydrocarbons such as toluene, benzene, ethylbenzene or xylene. At least one polymerization adjuvant or initiator usual in this type of preparation can be added to the polymerization mixture, before or during 15 polymerization. These adjuvants can be plasticizers, such as mineral oils, butyl stearate or dioctyl phthalate, or stabilizers, such as antioxidants which can be phenol substituted by an alkyl group, such as di-tert-butyl-para-cresol, or phosphites, such as 20 trinonylphenyl phosphite. If a plasticizer is introduced, the latter can be introduced in an amount such that it is present in the proportion of 0 to 6 % by weight in the composition finally synthesized. 25



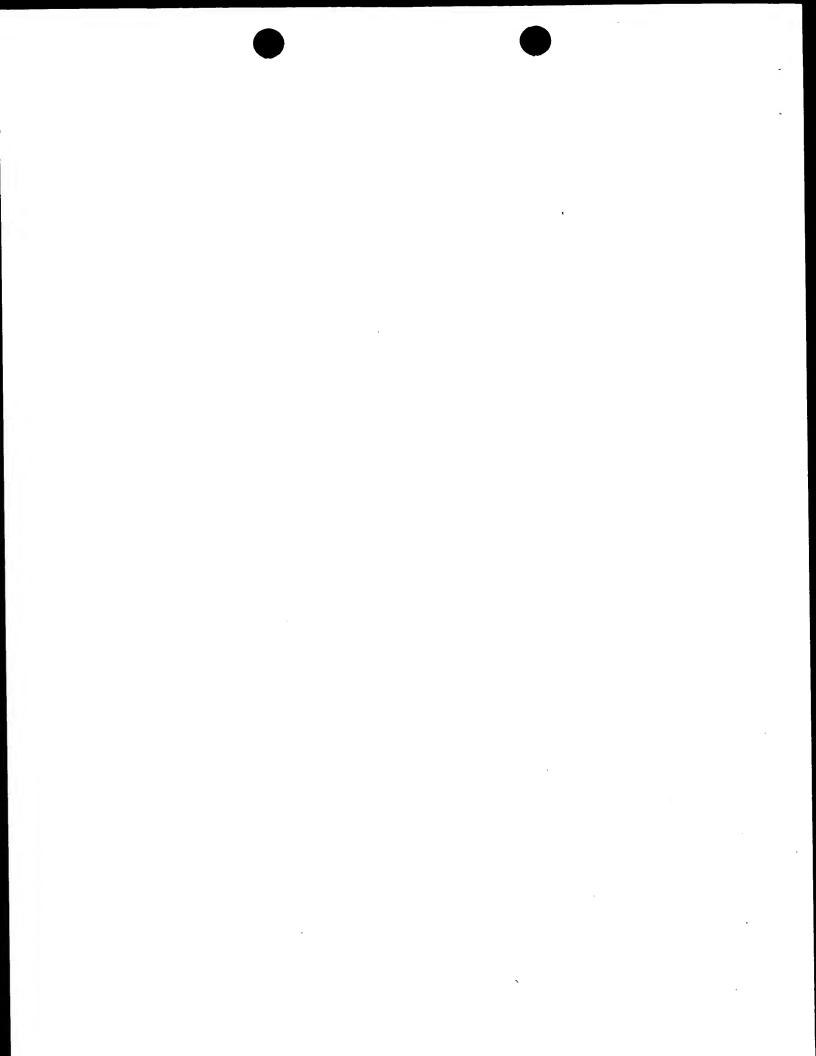
10 If a stabilizer is introduced, the latter can be present in the polymerization mixture in the proportion of 0 to 3000 ppm. The polymerization reaction can be thermally initiated, without either a polymerization initiator or a catalyst, or can be initiated by a polymerization initiator. If the polymerization is thermally initiated, it can be carried out between 100 and 200°C and preferably between 110 and 160°C. 10 If the polymerization is initiated by a polymerization initiator, it can be carried out between 50 and 200°C and preferably between 90 and 160°C. The polymerization initiator can be chosen from organic peroxides and hydroperoxides, such as dibenzoyl peroxide, tert-butyl peroxybenzoate or 1,1-bis(tertbutylperoxy) cyclohexane, or azo compounds, such as azobisisobutyronitrile. The polymerization initiator can be present in the proportion of 50 to 2000 ppm on the basis of the 20 vinylaromatic monomer or monomers introduced. During polymerization, the well-known phenomenon of phase inversion takes place, resulting in the formation of rubber nodules dispersed in a matrix of vinylaromatic polymer or copolymer. During this polymerization, stirring must be sufficient for the dispersion of the rubber nodules to be uniform.

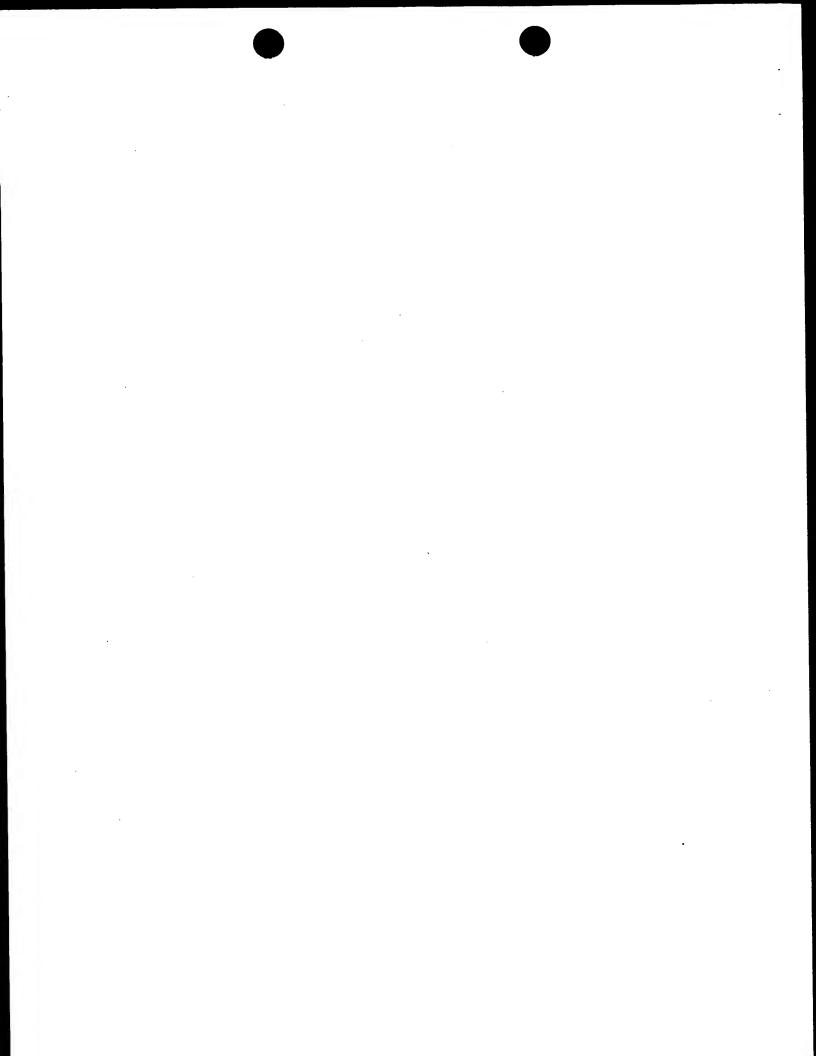


11 After polymerization, it is advisable to remove the volatile species, such as unreacted monomers and optional organic solvent. This can be carried out by conventional techniques such as by the use of a 5 devolatilizer operating while hot and under vacuum. The final rubber and vinylaromatic polymer or copolymer content of the composition according to the invention depends on the degree of progression of the polymerization carried out before removal of the volatile species. In fact, if the degree of progression 10 of the polymerization is low, removal of the volatile species will result in the removal of a large amount of vinylaromatic monomer and the final rubber content of the composition will be higher. In order not to produce excessively high crosslinking of the rubber, it is 15 preferable not to continue the polymerization to 100 %of the vinylaromatic monomers. The progression of the polymerization can be monitored by virtue of withdrawals made during the polymerization stage and by determination of the level 20 of solid in the samples withdrawn. Level of solid is understood to mean the percentage by weight of solid obtained after evaporation under a vacuum of 25 millibars for approximately 20 minutes at 200°C of the samples withdrawn with respect to the initial weight of 25 the sample withdrawn. The polymerization can be



12 continued, for example until a level of solid of between 60 and 80 % by weight is obtained. It is preferable to adjust the amounts of ingredients introduced and the manufacturing conditions 5 so that the final composition contains between 2 and 25 % and more preferably between 4 and 15 % of rubber. In the following examples, the structure and the properties of the compositions obtained were determined by the following techniques: 10 . Izod impact strength on an unnotched bar: 179/1D standard, . molecular mass of the polystyrene: the polystyrene is extracted from the high-impact polystyrene with methyl ethyl ketone and its molecular mass is measured by gel permeation chromatography (GPC). In Table 1, Mw represents the weight-average molecular mass of the polystyrene, Mn represents the number-average molecular mass of the polystyrene and Mw/Mn represents the ratio of the weight-average 20 molecular mass to the number-average molecular mass of the polystyrene, . level of polybutadiene in the compositions: NF standard T 51-007, . melt index: ISO standard 1133, 25 . mean size of the rubber nodules and distribution of the sizes of the nodules: sedimentary





for approximately 10 minutes. The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules is represented in Figure 1, expressed as % by volume of nodules as a function of the diameter of these nodules.

Example 2

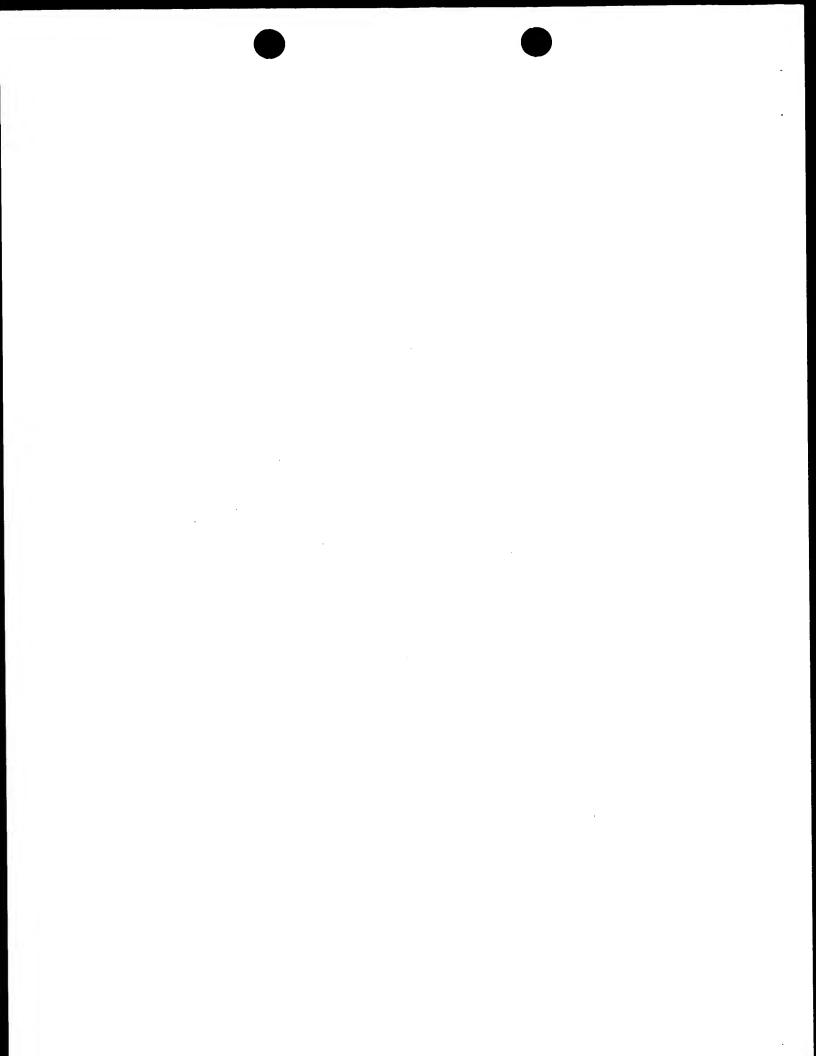
The procedure is as in Example 1, except that 0.8 g of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (Tempo) is added just before heating. The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 2.

Example 3

The procedure is as in Example 2, except that

15 2.4 g of Tempo are introduced in place of the 0.8 g.

The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 3.



15

Example 4 (Comparative)

The procedure is as in Example 1 but with the following amounts of the ingredients:

	. styrene:	7600	g
5	. Plasticizing oil Primol 352:	160	g
	. Antioxidant Irganox 1076:	8	g
	. Polybutadiene BR 1202 G	240	g

The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 4.

Example 5

The procedure is as in Example 4, except that 0.4 g of Tempo is introduced just before heating. The properties of the composition thus obtained are shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 5.

Example 6

The procedure is as in Example 5, except that

20 0.8 g is introduced in place of the 0.4 g of Tempo. The

properties of the composition thus obtained are shown

in Table 1. The distribution of the sizes of the

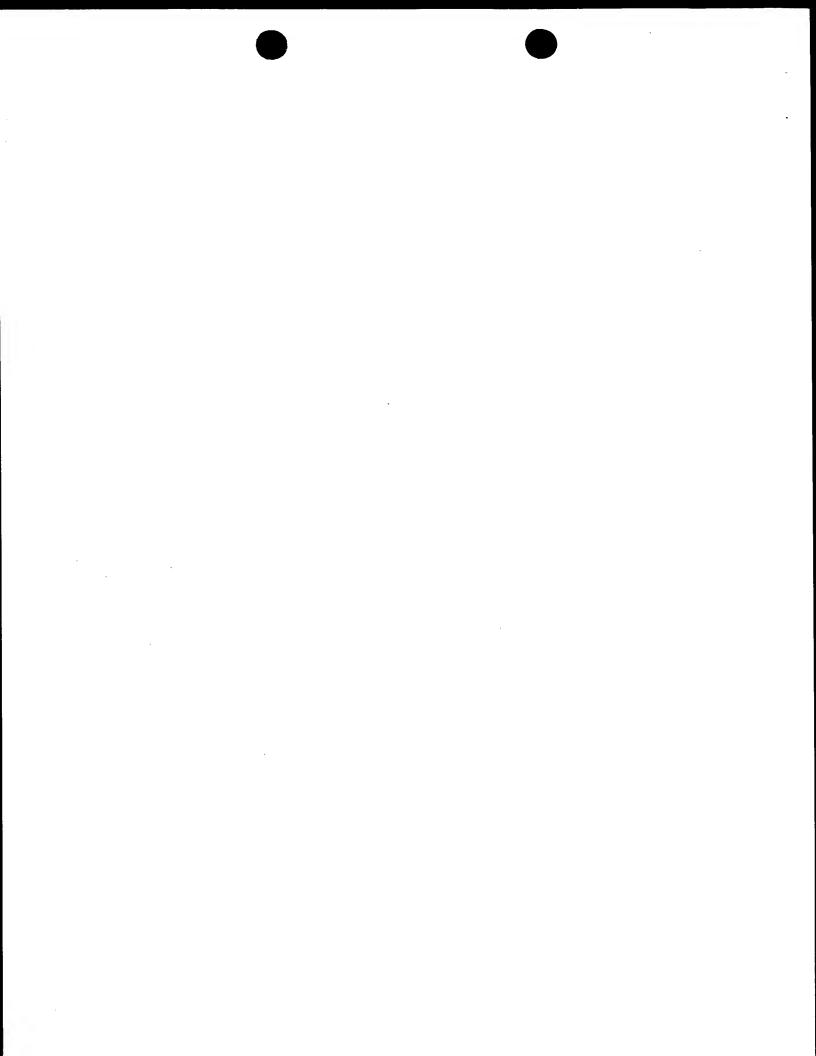
nodules (% by volume) is represented in Figure 6.

Example 7

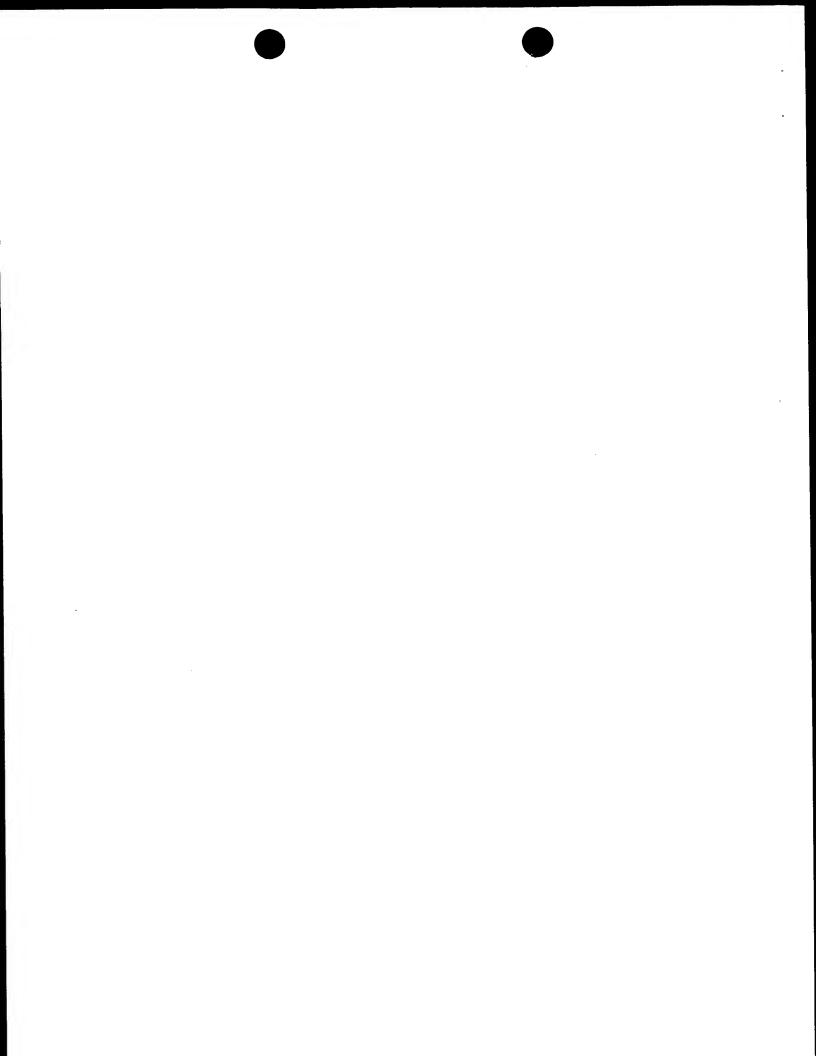
The procedure is as in Example 5, except that

1.2 g are introduced in place of the 0.4 g of Tempo.

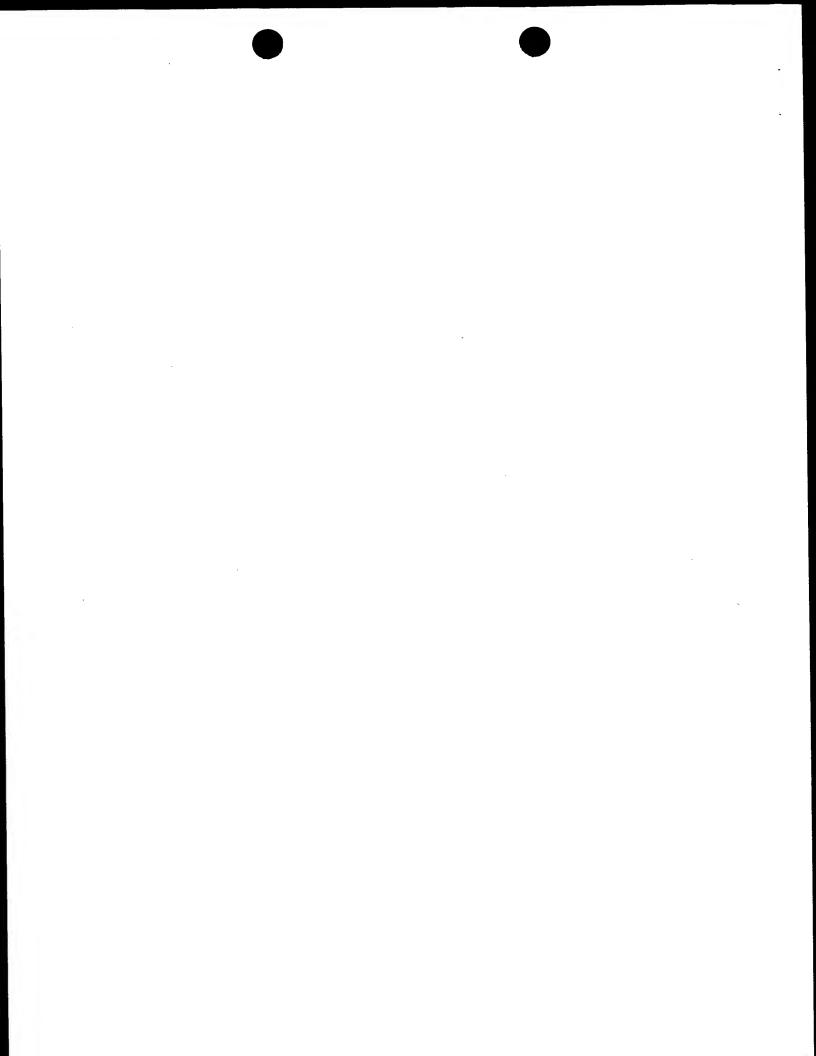
The properties of the composition thus obtained are



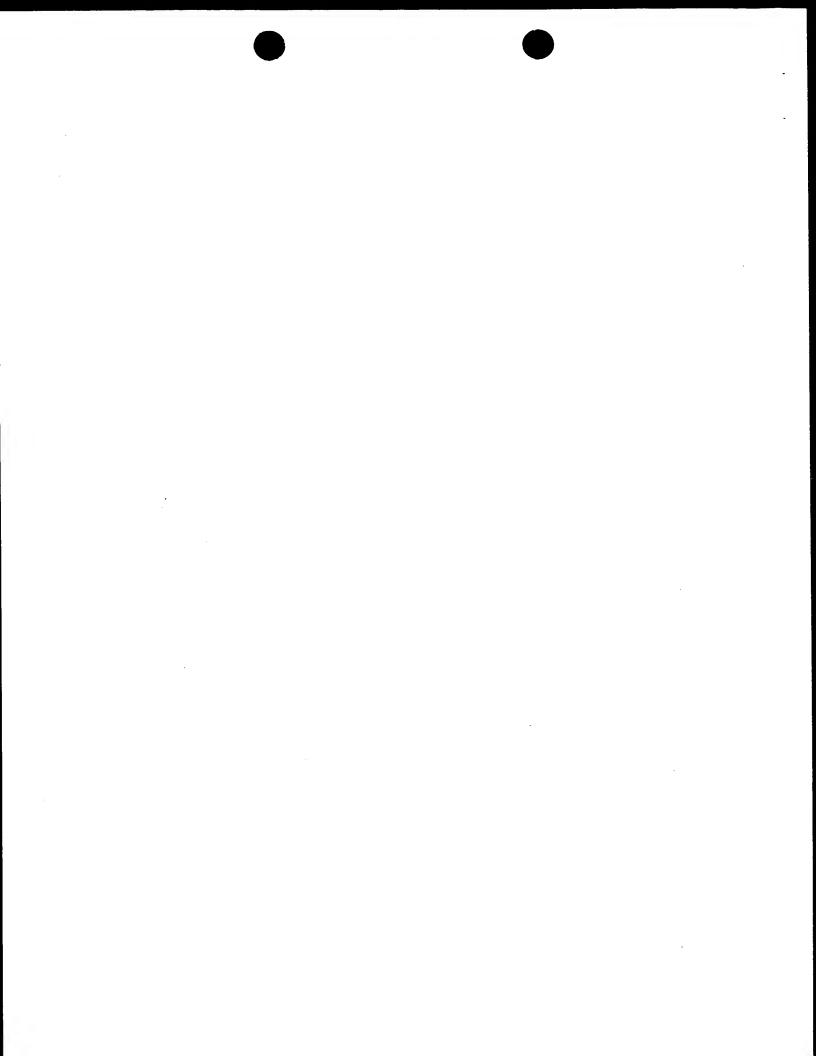
shown in Table 1. The distribution of the sizes of the nodules (% by volume) is represented in Figure 7.



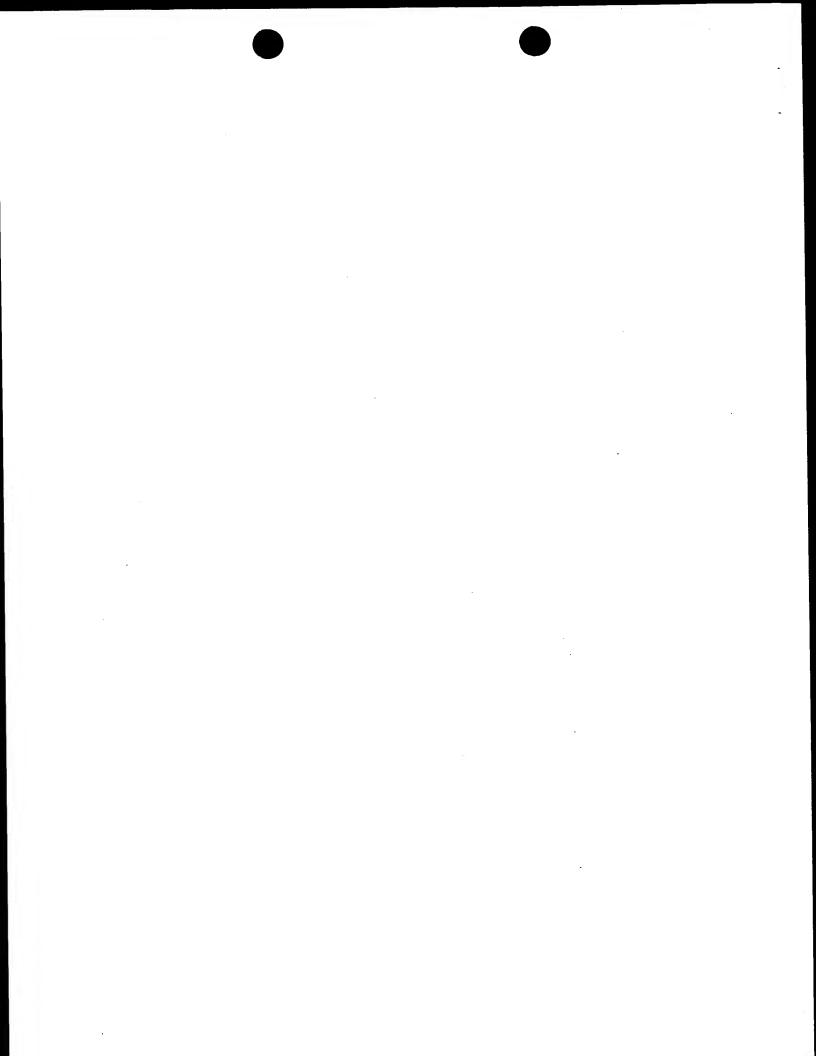
		UNIT	EXAMPLE 1 (comp.)	EXAMPLE 2	EXAMPLE 3	EXAMPLE 4 (comp.)	EXAMPLE 5	EXAMPLE 6	EXAMPLE 7
Amount of Tempo in the	in the	mdd	0 .	109	326	0	53	105	158
polymerization with respect to the	th respect to the							-	
amount of styrene charged	charged								
Properties of the final	Level of polybutadiene	% by weight	7.3	7.6	7.7	4.3	4.3	4.1	4.3
	Mean size of the nodules	66	1.07	1.46	3.8	0.84	1.07	1.27	1.37
	Distribution of the sizes of the nodules		Mono.	Bi.	Bi.	Mono.	Mono.	Mono.	.i.
1	Mw		261,000	215,000	151,000	230,000	211,500	203,000	197,000
1	Ma		110,000	87,000	73,000	89,000	82,000	81,000	79,500
	Mw/Mn		2.4	2.4	2.1	2.6	2.6	2.5	2.5
	Melt index	8	3.5	7	40	4.5	7.5	8.5	10.5
		10 min							



Izod impact	kJ/m²	20	> 70	<10	31	48	61	> 70
strength								



19 CLAIMS We claim: A process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber, the said process comprising a polymerization stage in the presence of at least one vinylaromatic monomer and at least one rubber, characterized in that a stable free radical is present during 10 the polymerization stage. The process according to Claim 1, wherein the stable free radical is present in the polymerization mixture in the proportion of 1 to 1000 ppm with respect to the vinylaromatic 15 monomer. The process according to Claim 2, wherein the stable free radical is present in the polymerization mixture in the proportion of 10 to 250 ppm with respect to the vinylaromatic 20 monomer. The process according to Claim 1, wherein the stable free radical comprises an =N-O' group. 25 5. The process according to Claim 1, wherein the mixture of the polymerization stage comprises a polymerization initiator. The process according to Claim 1, wherein the mixture 30 of the polymerization stage comprises per 100 parts by weight of the vinylaromatic monomer 2 to 35 parts by weight of the rubber, and 0 to 15 parts by weight of a solvent. 35 7. The process according to Claim 6, wherein the solvent is ethylbenzene.



20

- 8. The process according to Claim 5 wherein the amount of polymerization initiator is 50 to 2000 ppm with respect to the vinylaromatic monomer.
- 5 9. The process according to Claim 8, wherein the polymerization stage is carried out between 50°C and 200°C.
 - 10. The process according to Claim 9, wherein the polymerization stage is carried out between 90°C and 160°C.

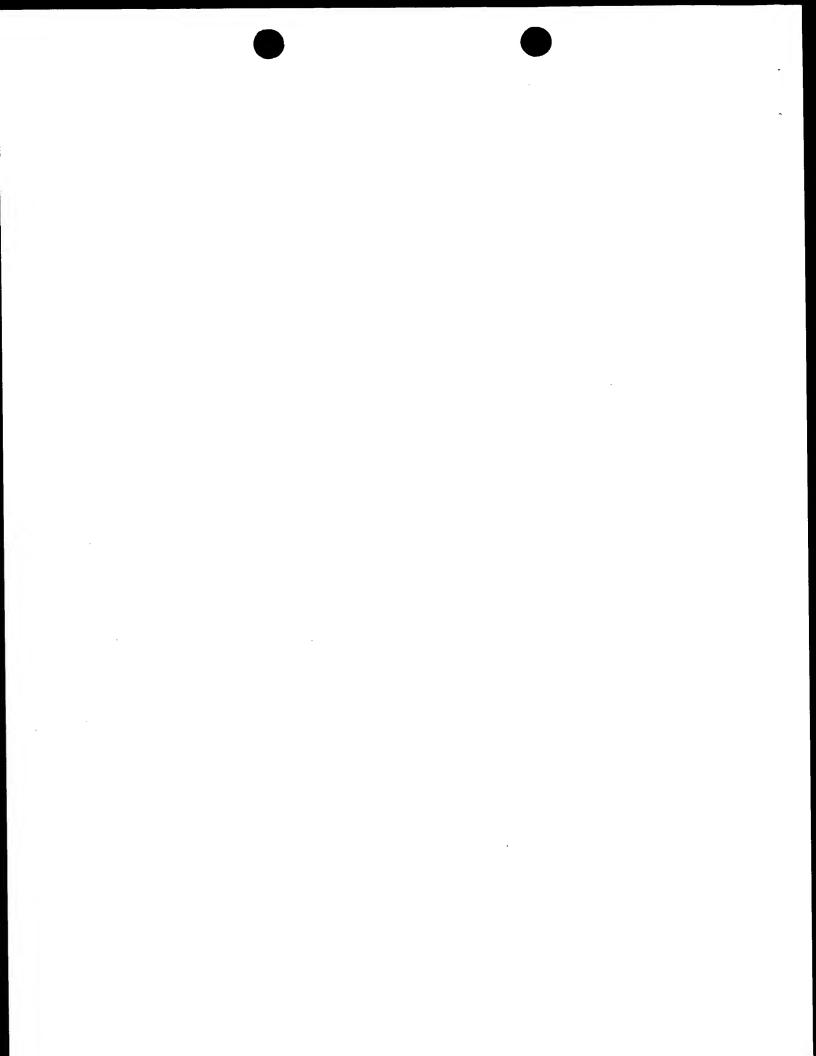
10

- 11. The process according to Claim 1, wherein the polymerization stage is carried out in the absence of a polymerization initiator and between 100°C and 200°C.
- 15 12. The process according to Claim 11, wherein the polymerization stage is carried out between 110°C and 160°C.
 - 13. The process according to Claim 1, wherein the rubber is a polybutadiene.

20

- 14. The process according to Claim 1, wherein the vinylaromatic monomer is styrene.
- 15. The process according to Claim 1, wherein the stable 25 free radical is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy.
 - 16. The process according to Claim 1, wherein the vinylaromatic monomer is styrene, the rubber is a polybutadiene,
- the stable free radical is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, and

the polymerization stage is carried out between 110°C and 160°C.



ABSTRACT

5

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF A COMPOSITION COMPRISING A VINYLAROMATIC POLYMER AND A RUBBER BY POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL

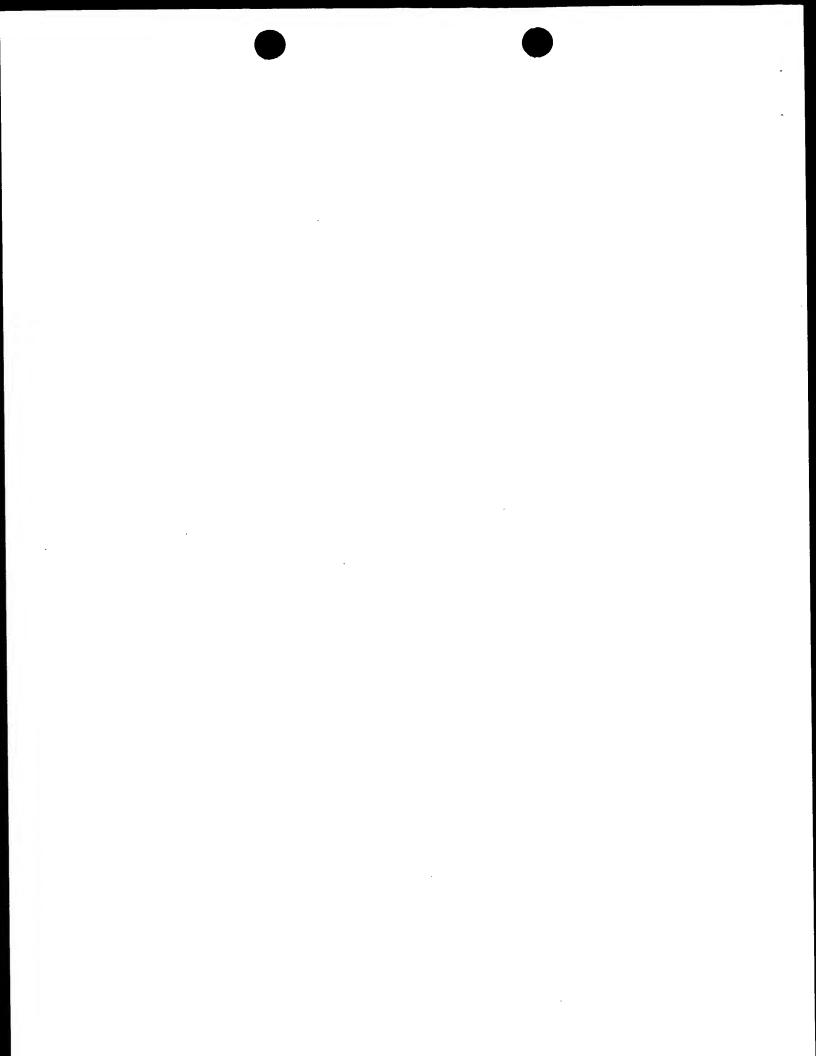
10

The present invention relates to a process for the manufacture of a composition comprising a vinylaromatic polymer and a rubber, wherein the polymerization stage is carried out in the presence of a stable free radical in a polymerization mixture. The presence of the stable free radical in the polymerization mixture makes its possible to increase the melt index and to influence the size of the rubber nodules in the final composition by generally increasing the fraction, by volume, of the rubbery phase and by widening the distribution of the size of these nodules. This is reflected by an improvement both in the melt index and in the impact strength of the final composition, which makes the latter an ideal composition for injection molding.

25

30

35



21

Plate 1/3

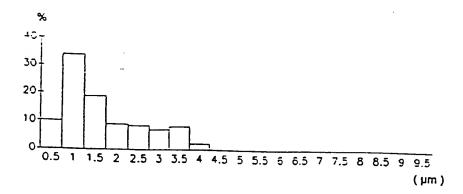


Figure 1

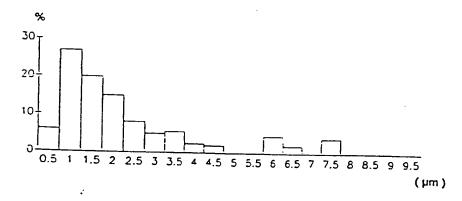


Figure 2

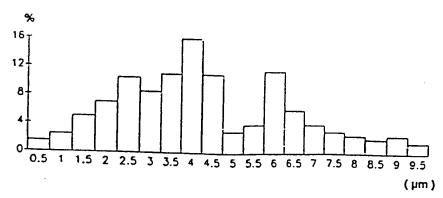


Figure 3

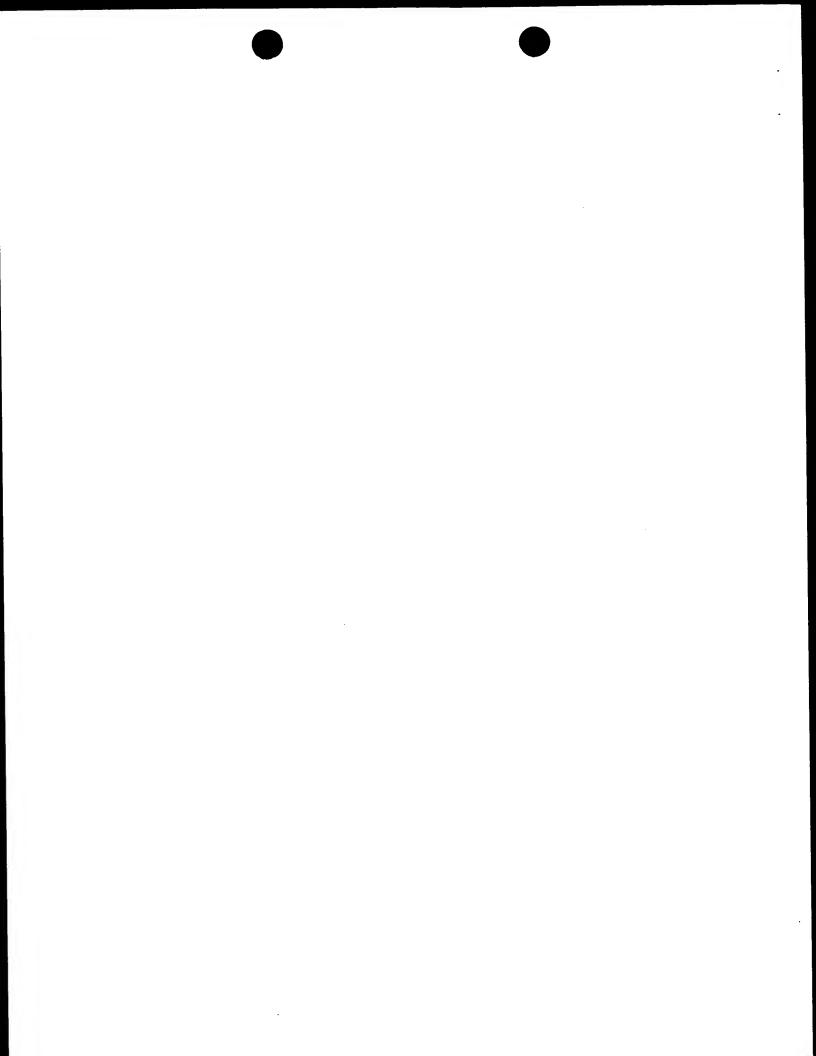


Plate 2/3

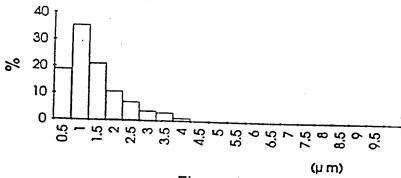


Figure 4

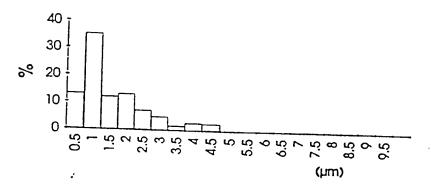


Figure 5

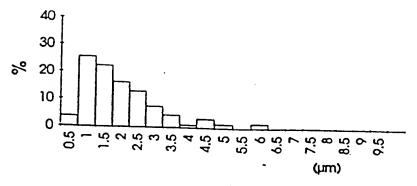


Figure 6

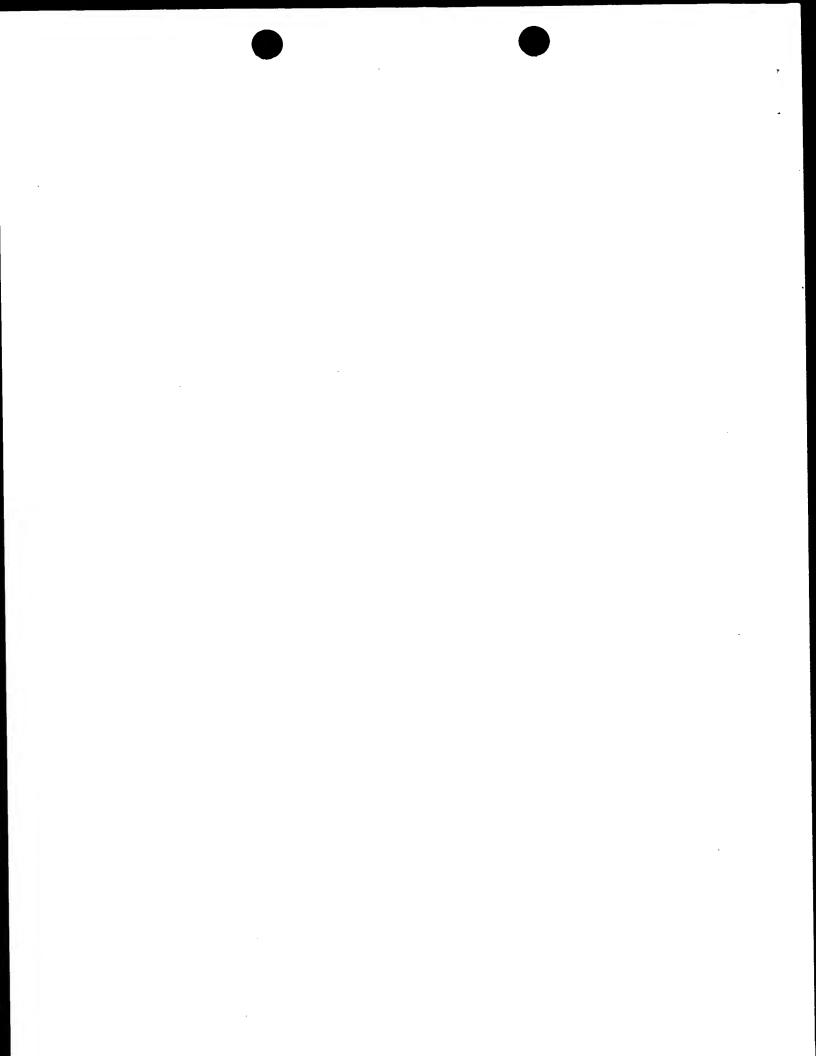


Plate 3/3

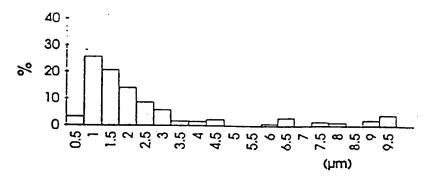


Figure 7

